

**MENU** **SEARCH** **INDEX** **DETAIL** **JAPANESE**

1 / 1

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-198909

(43)Date of publication of application : 06.08.1993

(51)Int.Cl.

H05K 1/11  
G08F299/00  
G08G 59/40  
G03F 7/027  
G03F 7/027  
H05K 3/28  
H05K 3/42  
H05K 3/46

(21)Application number : 04-009791

(22)Date of filing : 23.01.1992

(71)Applicant : HITACHI LTD

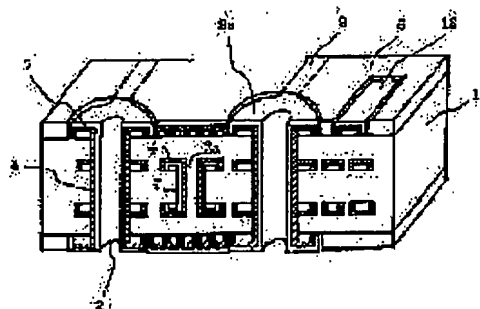
(72)Inventor : HAMAOKA NOBUO  
FUJITA SHIGERU  
TANIGUCHI YUKIHIRO  
FURUKAWA MASAHIRO  
KADOYA AKIYOSHI  
SATO RYOZO  
IHARA MATSUTOSHI  
MATSUZAKI NAOYA  
KIKUCHI HIROSHI  
WATANABE MAKIO  
IMABAYASHI SHINICHIRO

### (54) HIGH DENSITY PRINTED BOARD AND MANUFACTURE THEREOF

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To easily form a high density circuit by forming a conductor layer in a through hole of a double layer of a metal base layer having a copper etching resistant solution and a copper plating covered integrally with a circuit pattern thereon up to its land.

**CONSTITUTION:** A nickel plating 4 having a thickness of 1 $\mu$ m is formed as a base in a through hole 2 of a multilayer copper-laminated board 1a with an inner layer circuit, and covered on the surface with copper plating 7 to form a double structure. Copper plating 7 is formed in a through hole 2a buried in an inner layer, covered on the surface with nickel plating 4 to form a double structure. Lands 9a of copper foil circuit patterns 9 of front surface and inner layer of the board are covered integrally with copper plating 7 formed integrally with the plating 7 in the holes 2, 2a, and the pattern 9 is covered on the surface with nickel plating having a thickness of 1 $\mu$ m. The entire surface of the board including the pattern 9 except the land in the hole 2 is covered with solder resist 6.



BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-198909

(43)公開日 平成5年(1993)8月6日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 1/11	H	7511-4E		
C 0 8 F 299/00	MRN	7442-4J		
C 0 8 G 59/40	NKE	8416-4J		
G 0 3 F 7/027	5 1 1			
	5 1 5			

審査請求 未請求 請求項の数28(全 37 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-9791

(22)出願日 平成4年(1992)1月23日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 浜岡 伸夫

神奈川県横浜市戸塚区戸塚町216番地株式

会社日立製作所情報通信事業部内

(72)発明者 藤田 繁

神奈川県横浜市戸塚区戸塚町216番地株式

会社日立製作所情報通信事業部内

(72)発明者 谷口 幸弘

神奈川県横浜市戸塚区戸塚町216番地株式

会社日立製作所情報通信事業部内

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

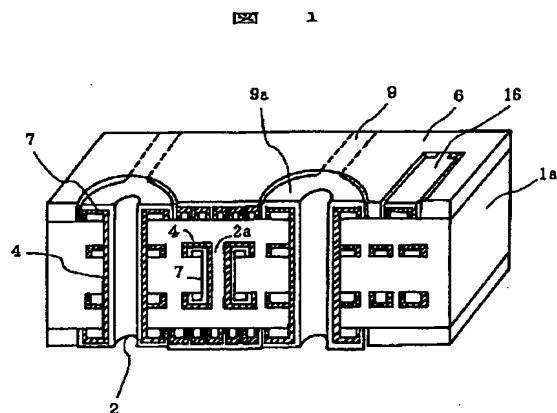
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高密度プリント基板及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】スルーホール内導体層の信頼性を向上させ、高解像度細線パターンを有する高密度プリント基板及びその製造方法と、それらに用いられる光硬化性組成物を提供する。

【構成】本発明の高密度プリント基板及びその製造方法は、スルーホール内の銅めっきの下地に密着性の良い耐銅エッチング液性を有する金属めっきが被覆されている。また、本発明のエッチングレジストは、電着レジストを用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】導体層が内周面に配設されたスルーホールと基板表面に回路パターンが配設されて成るプリント配線板において、前記スルーホール内の導体層が耐銅エッチング液性を有する金属めっき下地層と、その上に前記回路パターンの少なくともランド部に至るまで一体的に被覆された銅めっきとの二重層から成ることを特徴とする高密度プリント配線板。

【請求項2】導体層が内周面に配設されたスルーホールと基板表面に回路パターンが配設されて成るプリント配線板において、前記スルーホール内の導体層がニッケルめっきと、その上に前記回路パターンの少なくともランド部に至るまで一体的に被覆された銅めっきとの二重層から成ることを特徴とする高密度プリント配線板。

【請求項3】上記スルーホール内とランド部とを除く回路基板上にソルダーレジストが被覆されて成ることを特徴とする請求項1もしくは2記載の高密度プリント基板。

【請求項4】銅張り積層板にスルーホールを形成する工程と、前記スルーホール内に導体層を形成する工程と、前記基板上にスルーホール開口部周縁に形成されるランドを含み回路パターンを形成する工程とを有して成るプリント基板の製造方法において、前記スルーホール内に導体層を形成する工程を、耐銅エッチング液性を有する金属めっき下地層を形成した後、前記基板上にスルーホール開口部周縁に形成されるランドを含み銅張り積層板の銅箔を選択エッチングすることにより回路パターンを形成し、前記金属めっき下地層から少なくとも前記ランドに至るまで銅めっきを一体的に形成し、スルーホール内に前記耐銅エッチング液性を有する金属めっきと、その上に被覆された銅めっきとの二重層からなる導体層を形成する工程として成ることを特徴とする高密度プリント基板の製造方法。

【請求項5】銅張り積層板にスルーホールを形成する工程と、前記スルーホール内に導体層を形成する工程と、前記基板上にスルーホール開口部周縁に形成されるランドを含み回路パターンを形成する工程とを有して成るプリント基板の製造方法において、前記スルーホール内に導体層を形成する工程を、ニッケルめっき下地層を形成した後、前記基板上にスルーホール開口部周縁に形成されるランドを含み銅張り積層板の銅箔を選択エッチングすることにより回路パターンを形成し、前記ニッケルめっき下地層から少なくとも前記ランドに至るまで銅めっきを一体的に形成し、スルーホール内にニッケルめっきと、その上に被覆された銅めっきとの二重層からなる導体層を形成する工程として成ることを特徴とする高密度プリント基板の製造方法。

【請求項6】上記スルーホール内から少なくともランド部に至るまで銅めっきを一体的に形成するに際し、銅めっきの前工程として前記スルーホール内とランド部とを

除く回路基板上にソルダーレジストを被覆する工程を付加して成ることを特徴とする請求項4もしくは5記載の高密度プリント基板の製造方法。

【請求項7】上記スルーホール内に導体層を形成する工程のうち、耐銅エッチング液性を有する金属めっき下地層を形成する工程を、スルーホール内を含む基板全表面に耐銅エッチング液性を有する金属めっきを形成した後、前記基板表面に形成された耐銅エッチング液性を有する金属めっきを機械的研磨により除去し、スルーホール内に限り耐銅エッチング液性を有する金属めっきを形成する工程とし、銅めっきを施す工程を、感光性レジストを全面に塗膜し所定の回路パターンの描かれたマスクを通して露光、現象処理してエッチングレジストマスクパターンを形成し、このレジストマスクパターンを用いて基板上の銅箔を選択エッチングし、レジストマスクパターンを剥離、除去してランドを含む回路パターンを形成した後、前記スルーホール内に形成されたニッケルめっきから少なくとも開口部のランドに至るまで銅めっき被覆する工程として成ることを特徴とする請求項4記載のプリント基板の製造方法。

【請求項8】上記スルーホール内に導体層を形成する工程のうち、ニッケルめっきを施す工程を、スルーホール内を含む基板全表面にニッケルめっきを形成した後、前記基板表面に形成されたニッケルめっきを機械的研磨により除去し、スルーホール内に限りニッケルめっきを形成する工程とし、銅めっきを施す工程を、感光性レジストを全面に塗膜し所定の回路パターンの描かれたマスクを通して露光、現象処理してエッチングレジストマスクパターンを形成し、このレジストマスクパターンを用いて基板上の銅箔を選択エッチングし、レジストマスクパターンを剥離、除去してランドを含む回路パターンを形成した後、前記スルーホール内に形成されたニッケルめっきから少なくとも開口部のランドに至るまで銅めっき被覆する工程として成ることを特徴とする請求項5記載のプリント基板の製造方法。

【請求項9】上記スルーホール内のめっき導体層を少なくとも0.1 $\mu$ mの厚みとなるまで形成する工程として成ることを特徴とする請求項7もしくは8記載のプリント基板の製造方法。

【請求項10】上記感光性レジストを電着型UVレジストとして成ることを特徴とする請求項7もしくは8記載のプリント基板の製造方法。

【請求項11】上記感光性レジストをフィルム状レジストとして成ることを特徴とする請求項7もしくは8記載のプリント基板の製造方法。

【請求項12】上記ニッケルめっきを施す前に20 $\mu$ m以下の化学銅めっき、もしくは電気銅めっきを析出させる前工程を付加して成ることを特徴とする請求項5、6、もしくは8乃至10何れか記載のプリント基板の製造方法。

【請求項13】上記基板表面に部品取り付け端子（面付けランド含む）を有することを特徴とする請求項1記載の高密度プリント基板。

【請求項14】上記基板表面回路がニッケルめっきで被覆されたことを特徴とする請求項1記載の高密度プリント配線板。

【請求項15】上記基板内層に回路パターンを有し、回路表面にニッケルめっきが被覆されたことを特徴とする請求項1記載の高密度プリント配線板。

【請求項16】上記基板内層にスルーホールを有し、スルーホール内の導体層がニッケルめっきで被覆されたことを特徴とする請求項1記載の高密度プリント配線板。

【請求項17】上記ソルダーレジストにおいて、室温で固形状の多官能不飽和化合物と、室温で液体状の多官能不飽和化合物と、光重合開始剤と、エポキシ樹脂と、エポキシ樹脂の硬化剤と、メラミンもしくはその誘導体を含んでなる光硬化性レジスト組成物を用いることを特徴とする請求項3記載の高密度プリント配線板。

【請求項18】上記室温で固形状の多官能不飽和化合物がジアリルフタレートのプレポリマーであり、室温で液体状の多官能不飽和化合物が多官能アクリレートもしくはメタクリレート化合物であることを特徴とする請求項17記載の高密度プリント配線板。

【請求項19】上記ジアリルフタレートのプレポリマーの分子量が3000乃至30000であり、室温で液体状の多官能不飽和化合物が多官能アクリレートもしくはメタクリレート化合物の官能基数が3以上であることを特徴とする請求項18記載の高密度プリント配線板。

【請求項20】上記メラミンもしくはその誘導体がジアミノトリアジン骨格を有する化合物であることを特徴とする請求項17記載の高密度プリント配線板。

【請求項21】上記メラミンもしくはその誘導体が、水に対する溶解度として、1wt%以下であることを特徴とする請求項17記載の高密度プリント配線板。

【請求項22】上記エポキシ樹脂の硬化剤がイミダゾールの誘導体であることを特徴とする請求項17記載の高密度プリント配線板。

【請求項23】上記メラミンもしくはその誘導体とエポキシ樹脂の硬化剤とが、共通する化合物によって作用をもたらされるものであることを特徴とする請求項17記載の高密度プリント配線板。

【請求項24】上記メラミンもしくはその誘導体がメラミン、2,4-ジアミノ-6-メチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-フェニル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンから選ばれたものであることを特徴とする請求項17記載の高密度プリント配線板。

【請求項25】上記化合物が2,4-ジアミノ-6{2'-メチルイミダゾール-(1')}-エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6{2'-エチル-4'-メチルイミダゾール-(1')}-エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6{2'-ウンデシルイミダゾ

ール-(1')}-エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6{2'-フェニルイミダゾール-(1')}-エチル-s-トリアジンもしくは2,4-ジアミノ-6{2'-メチルイミダゾール-(1')}-エチル-s-トリアジン・イソシアヌール酸付加物から選ばれたものであることを特徴とする請求項23記載の高密度プリント配線板。

【請求項26】上記化合物がジアリルフタレートのプレポリマー100重量部に対し、1乃至20重量部であることを特徴とする請求項23記載の高密度プリント配線板。

【請求項27】ジアリルフタレートのプレポリマー100重量部に対し、室温で液体状の多官能アクリレートもしくはメタクリレート化合物の配合量が5乃至30重量部、光重合開始剤の配合量が2乃至12重量部、エポキシ樹脂の配合量が5乃至40重量部、エポキシ樹脂の硬化剤の配合量が0.1乃至5重量部、メラミンもしくはその誘導体の配合量が1乃至20重量部であることを特徴とする光硬化性レジスト組成物。

【請求項28】請求項27において、光硬化性レジスト組成物消泡剤を0.5乃至10重量部、溶剤を50乃至100重量部、顔料を0.2乃至10重量部含んでなることを特徴とする光硬化性レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はプリント配線板及びその製造方法に係り、特に導体回路の高密度化、スルーホールの信頼性向上に好適な高密度プリント配線板及びその製造方法と、それらに用いられる光硬化性レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】次に、従来例として(1)～(6)を説明する。

【0003】(1)従来例の1

従来のプリント配線板の代表的な一例の外観を図5に一部断面斜視図として示す。図示のように、銅めっき7のみで形成されるプリント配線板のスルーホール2においては、引っ張り剥離強度試験によるピール強度が弱いため種々の前処理工程を経る過程でスルーホール2内壁に、ふくれ部15が発生し易く、これに起因して接続不良等の事故が生じスルーホールの信頼性に問題があった。また、銅めっきからなる回路パターンおよびスルーホール導体をニッケルめっきで被覆し、銅めっき-ニッケルめっきの2層構造としたものも提案されているが、これで前記問題点を解決できるものではない。なお、導体をこの種の銅-ニッケル2層構造としたものとしては、例えば特開昭62-190792号公報がある。

【0004】(2)従来例の2

例えば直径0.5mm以下の小径スルーホールを有する高密度プリント基板の回路形成法には、スルーホールの信頼性を保つため図8に示すような、はんだめっき法が

一般的に用いられている。以下、はんだめっき法による回路形成工程の概略図を示した図8に従って説明する。

【0005】工程(a):銅張り積層板1の穴あけ、銅めっきを行ない、スルーホール2を形成する。

【0006】工程(b):フィルム型ホトレジスト11を基板全面にラミネートし、回路パターンが描かれたポジ形マスク12を用いて露光10する。

【0007】工程(c):現像により、ホトレジスト11のパターンからなるめっきレジスト14を形成する。

【0008】工程(d):はんだめっき13を行なう。

【0009】工程(e):めっきレジスト14を剥離し、下地の銅を露出させる。

【0010】工程(f):はんだめっき13をレジストマスクとして露出した銅をエッチング除去する。

【0011】工程(g):はんだめっき13のレジストマスクを剥離して回路パターン9を形成する。

【0012】(3)従来例の3

スルーホール内周面がニッケルと銅との二重構造になっている公知例としては、平1-313996に記載されているが、基本的に目的やプロセスが異なっており、また下記2点の相違がある。

【0013】①本出願が内層回路パターンを含む多層板であるのに対し、上記公知例では内層回路パターンを含まない両面板である。

【0014】②スルーホールおよびランド部を形成している銅箔が、本出願では化学銅めっきで形成するのに対し、上記公知例では電気銅めっきで形成している。(化学銅めっきと電気銅めっきとは、析出形状、強度等が異なり、前者の方が高精度、高信頼性でスルーホール形成可)

(4)従来例の4

従来銅箔のみで形成される表層の回路パターンにおいては、パターンを高密度化する際、下記二つの問題があった。

【0015】①パターンが細くなると銅パターン表面9を被覆するソルダーレジスト6の密着性が不十分となり、銅めっきやはんだ付け後にソルダーレジストの剥がれ20の発生する心配がある。(図14)

②パターン間隙が狭くなると、ソルダーレジストの僅かな吸湿等により銅パターン間で電食(導体金属のイオン化による流出)が発生し、絶縁不良となる心配がある。電食のメカニズムを図15で説明すると、導体パターン9間で電位差があり、絶縁性のソルダーレジスト6が水分や電解質を含んでいた場合、+側で電離した銅イオンCuが除々に-側に引っ張られていき、遂には絶縁破壊に至る。

【0016】(5)従来例の5

従来多層板の内層回路パターンおよび内層スルーホール(インナパイア、サーフィスパイア)が銅箔のみで形成される場合においても、パターン間隙が狭くなると、基

材中の僅かな吸湿やイオン性異物等により電食が発生しやすくなり、絶縁不良を起こす心配があった。

【0017】(6)従来例の6

回路を形成してから、回路上にもソルダーレジストを形成し、化学銅めっきでスルーホールを接続するパトリアディティブ法で用いるソルダーレジストに特殊な機能が要求される。すなわち、高温、強アルカリの過酷な化学銅めっき液に長時間浸漬され、かつ、ソルダーレジストの下地の銅の配線パターンに化学銅めっきの析出電位-0.6~-0.9V(飽和カロメル電極参照)が長時間作用する。かかる過酷な工程を経た後にも、ソルダーレジストとして必要な耐熱性や、永久レジストとしてプリント回路板を保護するために必要な絶縁性等の特性を何等、劣化してはならない極めて高度な機能である。

【0018】かかる目的に適した耐めっき反応性を有するソルダーレジストとして、スクリーン印刷でパターンを形成するエポキシ樹脂系の熱硬化型のものが知られており、その例が特開昭58-147416号に開示されている。また、耐めっき反応性を有するUV露光、現像型のソルダーレジストも知られており、その例が特開昭62-265321号に開示されている。かかる耐めっき反応性を有するUV露光、現像型のソルダーレジストは、UV露光、現像でパターンを形成するため、極めて精度が良く、高密度プリント回路板の製造に適している。ところが、大量のプリント回路板をめっきする量産では、レジストの成分中にジシアンジアミドを含んでいるため、長時間の化学銅めっきの工程で、ジシアンジアミドが微量に化学銅めっき液に溶けだし、銅めっきの析出状態に甚大な影響を及ぼし、スルーホールの信頼性を劣化する問題を抱えていた。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】(1)従来例-1,2に対する課題

しかし、図8で説明したような回路パターン形成法では、パターンの極細線化(解像度50μm以下)に伴ない、従来のフィルム型の感光性レジスト11では、第7図(a)に示すようにレジスト解像不良23が発生し、隣合うレジストパターン11同士がドッキングしてしまうとか、レジスト密着不良24が発生するという問題が生じてしまい、高密度の回路形成が困難であった。

【0020】一方、高解像度細線パターンを形成するために、電着型感光レジストを用いる工法がある。電着型感光性レジストを用いると、図9(b)に示すようにフィルム型感光性レジストに比べ膜厚が薄く、銅箔表面との密着性が良いため高解像度細線パターンの形成が可能である。しかし、この種のパターン形成工程においては、スルーホール2の内壁も露光しなければならず、小径スルーホールにおいては、第8図に示すように電着型感光レジスト5の塗布されたスルーホール2内に露光10に十分な光が照射されにくく、部分的に露光されない

個所が生じる。したがって、図6の工程(c)に示すように露光、現像処理して形成したスルーホール2内の電着型感光性レジストマスク8には、欠陥8aが発生し、この欠陥マスク8aによりエッチング工程では、図6(d)に示すようにスルーホール欠陥7aが発生するため、スルーホールの信頼性が低下する。

【0021】スルーホールの信頼性を損うことなく高解像度細線パターンを形成する方法として特開昭61-247090号公報があるが、電着レジストは、はんだめっきレジストとして用いられており、はんだめっきレジストパターンが導電膜のエッチングレジストとなるため、エッチング精度は図8に示した従来のはんだめっき法と変わらない。つまり、この電着レジストを用いる回路パターンの形成法は、図8の工程(b)のホトレジスト11の代わりに電着レジストを用いるものである。

【0022】したがって、本発明の目的は、上記従来例1及び2で指摘した問題点を解決することにより、その第1の目的はスルーホール内導体層の信頼性を向上せしめ、高解像度細線パターンを実現することのできる改良された高密度プリント基板を、そして第2の目的はその製造方法を、それぞれ提供することにある。

【0023】(2)従来例-4,5の課題  
銅箔のみのパターンで回路間隙を狭くしていった時の限界値が120~130 $\mu$ mであり、今後さらに高密度化する時の問題となる。

【0024】(3)従来例-6の課題  
また、本発明は、上記した従来技術の欠点のない耐めっき反応性を有するUV露光、現像型のソルダレジストを実現し、高密度プリント回路板の製造を容易ならしめることである。実用的なレジストとして備えるべき特性は、多岐にわたり、その中の一つでも欠けると実用性が著しく損なわれる。したがって、本発明の課題は、単に従来技術の組み合わせのみでは実現できない、多くの特性を同時に満足させたレジストを用いて高密度プリント回路板を製造することで解決できる。このために必要となるレジストの特性を列挙すると次のようになる。

【0025】a)本発明のレジストは、ジシアンジアミドを含まないことが必須である。大量のプリント回路板をめっきする量産では、レジストの成分中にジシアンジアミドを含んでいると、長時間の化学銅めっきの工程で、ジシアンジアミドが微量に化学銅めっき液に溶けだし、銅めっきの析出状態に甚大な影響を及ぼし、スルーホールの信頼性を劣化する。従って、本発明のレジストはジシアンジアミドを含まずに、以下の課題を同時に満足させねばならない。

【0026】b)本発明のレジストは、UV光の露光で硬化することが必須である。すなわち、プリント回路板の製造に適した300~400nmのUV光(紫外線)の照射により、架橋反応を生じ、照射部分のみが硬化する必要がある。また、照射量として実用的な0.02~

10J/cm<sup>2</sup>の範囲で硬化することが望ましい。

【0027】c)本発明のレジストは、UV照射により硬化した部分と未硬化部分の、現像液に対する溶解度差が適切で、現像後の解像度が良好であることが必須である。いいかえれば、適当な溶剤による、優れた現像性を備えていなければならない。

【0028】d)本発明のレジストは、プリント回路板の両面に塗布して、両面同時に露光できることが必須である。すなわち、片面から露光したUV光がレジストおよび基材中を透過し、他面のレジストを硬化させる、いわゆる、裏写りがあってはならない。かかる課題を解決しないと、基材の両面に用いるネガマスクパターンの違いが反対面にも現れるため、実用性を著しく損なう。

【0029】e)本発明のレジストは、UV露光の際、ネガマスクをレジストに密着して露光できることが必須である。かかる課題を解決しないと、レジスト自体の粘着性や、露光時の昇温によるレジストの軟化が原因となり、レジストとネガマスクが接着する。すると、露光毎にネガマスクを洗浄する必要性が生じ、実用性が著しく損なわれてしまう。

【0030】f)本発明のレジストは、塗布性が良好であることが必須である。すなわち、プリント回路板の片面にスクリーン印刷やロールコート等でレジストを塗布する際、厚さが均一で、かつ、ボイドが残らないように、適切なインクとしての粘度特性を備えている必要がある。

【0031】g)本発明のレジストは、片面にレジストを塗布した後、予備乾燥させ、他面にもレジストを塗布できなくてはならない。予備乾燥が不足すると、片面に粘稠なレジストを塗布したままで、他面にレジストを印刷することができなくなる。予備乾燥が過剰になると、レジストの反応が進み、両面のレジストの特性に差が生じる。かかる問題がないように、適切に予備乾燥できることが必須である。

【0032】h)本発明のレジストは、製品であるプリント回路板上に形成されており、ソルダレジストとして、繰返しはんだ付けに耐える良好な耐熱性を有することが必須である。すなわち、およそ260℃、10秒のはんだ浸漬を約10回繰り返しても、あるいはこれに相当する熱風、赤外線、溶剤蒸気等によるはんだ付けによっても、プリント回路板上のレジストにフクレ、剥離等の異常が生じないことが必須である。かかる特性は、過酷な化学銅めっきの工程を経た後のレジストに要求されるものであることが、強調されるべきである。

【0033】i)本発明のレジストは、製品であるプリント回路板上に形成されており、高い絶縁性を保持できることが必須である。すなわち、配線間の絶縁劣化を生じない優れた絶縁性、特に、吸湿時の絶縁性を保持できることが必要である。かかる特性は、過酷な化学銅めっきの工程を経た後のレジストに要求されるものであること

とが、強調されるべきである。

【0034】j) 本発明のレジストは、製品であるプリント回路板上に形成されており、耐薬品性に優れることが必須である。すなわち、プリント回路板に部品を搭載する実装工程で用いられるはんだ付けフラックス、洗浄溶剤等により、レジストが溶解、変質しない必要がある。かかる特性は、過酷な化学銅めっきの工程を経た後のレジストに要求されるものであることが、強調されるべきである。

【0035】k) 本発明のレジストは、製品であるプリント回路板上に形成した後、良好な耐アルカリ性を有することが必須である。すなわち、過酷な化学銅めっきの工程を経るので、高温、強アルカリの化学銅めっき液によって、レジストが溶解、変質しない必要がある。

【0036】l) 本発明のレジストは、製品であるプリント回路板上に形成した後、良好な耐めっき反応性を有することが必須である。かかる特性は、具体的には次のようなものである。バトリアディティブ法でプリント回路板を製造する際、化学銅めっきの工程で、導体回路上のレジストが剥離しないことが必須である。レジストを形成したプリント回路板は、高温、強アルカリの過酷な化学銅めっき液に長時間浸漬され、かつ、ソルダレジストの下の銅の配線パターンに化学銅めっきの析出電位 $-0.6 \sim -0.9$  Vが長時間作用する。かかる過酷な工程を経た後でも、銅とレジストの界面で、密着力の低下や剥離が生じてはならない。

【0037】密着力の低下や剥離が生じる機構は定かではないが、経験的に、化学銅めっきの析出電位が剥離反応の駆動力となることや、銅とレジストの界面に酸化銅が存在すると剥離が著しく急速に進行することなどが判っている。これらのことから、化学銅めっき析出電位によって、回路銅箔とレジスト界面の酸化物が電気化学的に還元される結果、密着力の原因となる銅とレジスト間の結合が破壊され、剥離が生じると推定している。従って、耐めっき反応性(耐剥離性)は一種の耐カソード剥離性でもある。

【0038】かかる耐めっき反応性と、一般的に云われる耐めっき性とは、厳密に区別すべきである。一般に耐めっき性と称する内容は、前記した耐アルカリ性を示している場合が多く、これは、耐めっき反応性(耐剥離性)とは全く異なるものである。

【0039】耐めっき反応性(耐剥離性)の課題は、バトリアディティブ法でプリント回路板を製造する際、最も留意すべき点の一つで、この問題が解決されないと、回路銅箔上のレジストが剥離してしまい、全く実用性が失われる。

【0040】m) 本発明のレジストは、製品であるプリント回路板上に形成した後、化学銅めっきの工程で、レジストからめっき液中に有害な成分が溶出または抽出されないことが必須である。かかる耐めっき溶出性が未解

決であると、レジストからの、溶出または抽出された成分が、銅めっきの析出反応に悪影響をおよぼす結果、めっき反応が停止、ないし、遅滞したり、析出した銅の結晶配向性や物性を著しく劣化する。従って、プリント回路板のスルホール内の接合信頼性やはんだの濡れ性、接合信頼性を低下してしまい、全く実用性が失われる。

【0041】有害な成分が銅めっきの析出反応に悪影響をおよぼす機構は、めっき反応が還元剤の銅表面における触媒反応を含んでいるため、著しく複雑であり、経験的にレジストの組成を選択して、耐めっき溶出性を確保する必要がある。

【0042】耐めっき溶出性の課題は、バトリアディティブ法でプリント回路板を製造する際、最も留意すべき点の一つで、この問題が解決されないと、製造したプリント回路板が全く実用にならなくなるのみならず、化学銅めっき液まで汚染してしまい、大量のめっき液を廃棄する必要が生じ、その損失は著しい。

【0043】さらに、耐めっき溶出性と前記した耐アルカリ性とは厳密に区別すべきである。すなわち、耐アルカリ性が不足すると、レジスト自体がアルカリに溶解してしまうのに対し、耐めっき溶出性が不足すると、レジスト中の特定成分のみがめっき液に溶出する。

【0044】本発明の目的は、上記した a) から m) までの課題を全て満足する光硬化性レジスト組成物を用いた高密度プリント回路板を提供することにある。

【0045】本発明の他の目的は、上記した a) から m) までの課題を全て満足する光硬化性レジスト組成物を用いたプリント回路板の製造方法を提供することである。

【0046】

【課題を解決するための手段】(手段-1) 上記課題-1項の第1の目的は、

(1) 導体層が内周面に配設されたスルホールと基板表面に回路パターンが配設されて成るプリント配線板において、前記スルホール内の導体層が耐銅エッチング液性を有する金属めっき下地層と、その上に前記回路パターンの少なくともランド部に至るまで一体的に被覆された銅めっきとの二重層から成る高密度プリント配線板により、達成される。

【0047】上記耐銅エッチング液性を有する金属めっき下地層の材質は、製造工程により、つまり基板上の銅箔をエッチングして回路パターンを形成する際に使用するエッチング液の種類により決定される。通常、アルカリ性のエッチング液が使われるが、このような場合にはアルカリに耐性のある例えばニッケルめっきが実用的で好ましい。また、酸性のエッチング液の場合には、酸に耐性のある例えば銅-鉛系のはんだめっきが好ましく、金めっきのように酸性溶液にもアルカリ性溶液にも耐性がある場合には、どちらの場合にも使用可能である。

【0048】また、この下地層導体の実用的な厚みは少

なくとも0.1  $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは0.5~2  $\mu\text{m}$ 程度ある。

【0049】また、例えば20  $\mu\text{m}$ 以下、実用的には1~15  $\mu\text{m}$ 程度のごく薄い銅めっきであれば、上記耐銅エッチング液性を有する金属めっきの下地として存在しても良い。さらにまた、上記スルーホール内とランド部とを除く回路基板上にソルダーレジストが被覆されることが望ましい。このソルダーレジストはスルーホール内から少なくともランド部に至る導体上に銅めっきを形成するときのめっきレジストマスクとして、また、表面回路パターンを被覆することから絶縁保護膜としての役割を果たしている。

【0050】そして、上記第2の目的は、

(2) 銅張り積層板にスルーホールを形成する工程と、前記スルーホール内に導体層を形成する工程と、前記基板上にスルーホール開口部周縁に形成されるランドを含み回路パターンを形成する工程とを有して成るプリント基板の製造方法において、前記スルーホール内に導体層を形成する工程を、耐銅エッチング液性を有する金属めっき下地層を形成した後、前記基板上にスルーホール開口部周縁に形成されるランドを含み銅張り積層板の銅箔を選択エッチングすることにより回路パターンを形成し、前記金属めっき下地層から少なくとも前記ランドに至るまで銅めっきを一体的に形成し、スルーホール内に前記耐銅エッチング液性を有する金属めっきと、その上に被覆された銅めっきとの二重層からなる導体層を形成する工程として成る高密度プリント基板の製造方法により、達成される。

【0051】そして、好ましくは、

(3) 銅張り積層板にスルーホールを形成する工程と、前記スルーホール内に導体層を形成する工程と、前記基板上にスルーホール開口部周縁に形成されるランドを含み回路パターンを形成する工程とを有して成るプリント基板の製造方法において、前記スルーホール内に導体層を形成する工程を、ニッケルめっきの如くアルカリ性エッチング液に耐性を有する下地導体層を形成した後、前記基板上にスルーホール開口部周縁に形成されるランドを含み銅張り積層板の銅箔をアルカリ性エッチング液で選択エッチングすることにより回路パターンを形成し、前記ニッケルめっきの如き耐アルカリ下地導体層から少なくとも前記ランドに至るまで銅めっきを一体的に形成し、スルーホール内にニッケルめっきの如き耐アルカリ下地導体層と、その上に被覆された銅めっきとの二重層からなる導体層を形成する工程として成る高密度プリント基板の製造方法により、達成される。

【0052】(4) 上記(3)の耐銅エッチング液性を有する金属めっき下地層として、例えばはんだめっきの如く酸性エッチング液に耐性を有する下地導体層を形成する工程とし、基板上にスルーホール開口部周縁に形成されるランドを含み銅張り積層板の銅箔を選択エッチング

するエッチング液として酸性液を使用して回路パターンを形成する工程とした高密度プリント基板の製造方法により、達成される。

【0053】(5) 上記(3)の耐銅エッチング液性を有する金属めっき下地層として、例えば金めっきの如く酸性及びアルカリ性エッチング液に耐性を有する下地導体層を形成する工程とし、基板上にスルーホール開口部周縁に形成されるランドを含み銅張り積層板の銅箔を選択エッチングするエッチング液として酸性もしくはアルカリ性エッチング液を使用して回路パターンを形成する工程とした高密度プリント基板の製造方法により、達成される。

【0054】(6) 上記スルーホール内から少なくともランド部に至るまで銅めっきを一体的に形成するに際し、銅めっきの前工程として前記スルーホール内とランド部とを除く回路基板上にソルダーレジストを被覆する工程を付加して成る上記(2)乃至(5)何れか記載の高密度プリント基板の製造方法により、達成される。

【0055】(7) 上記スルーホール内に導体層を形成する工程のうち、耐銅エッチング液性を有する金属めっき下地層を形成する工程を、スルーホール内を含む基板全表面に実施した後、前記基板表面に形成された分の耐銅エッチング液性を有する金属めっきを機械的研磨により除去し、スルーホール内に限り残存、形成する工程とし、銅めっきを施す工程を、感光性レジストを全面に塗膜し所定の回路パターンの描かれたマスクを通して露光、現象処理してエッチングレジストマスクパターンを形成し、このレジストマスクパターンを用いて基板上の銅箔を選択エッチングし、レジストマスクパターンを剥離、除去してランドを含む回路パターンを形成した後、前記スルーホール内に形成された耐銅エッチング液性を有する金属めっき下地層から少なくとも開口部のランドに至るまで銅めっき被覆する工程として成る上記(2)記載のプリント基板の製造方法により、また、

(8) 上記スルーホール内に導体層を形成する工程のうち、ニッケルめっきの如き耐銅エッチング液性を有する金属めっき導体層を施す工程を、スルーホール内を含む基板全表面に実施した後、前記基板表面に形成された分の導体層を機械的研磨により除去し、スルーホール内に限り形成する工程とし、銅めっきを施す工程を、感光性レジストを全面に塗膜し所定の回路パターンの描かれたマスクを通して露光、現象処理してエッチングレジストマスクパターンを形成し、このレジストマスクパターンを用いて基板上の銅箔を選択エッチングし、レジストマスクパターンを剥離、除去してランドを含む回路パターンを形成した後、前記スルーホール内に形成されたニッケルめっきの如き導体層から少なくとも開口部のランドに至るまで銅めっき被覆する工程として成る上記(2)記載のプリント基板の製造方法により達成される。

【0056】(9) 上記耐銅エッチング液性を有する金



属めっきを少なくとも0.1  $\mu\text{m}$ の厚さとなるまで析出形成する工程と成した上記(7)もしくは(8)記載のプリント基板の製造方法により、達成される。

【0057】(10)上記感光性レジストとしては電着型UVレジストが好ましいが、用途によってはフィルム状レジストとも使用できる。

【0058】(11)上記耐銅エッチング液性を有する金属めっき下地層を形成する工程の前工程として、20  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは1~15  $\mu\text{m}$ の化学銅めっき、もしくは電気銅めっきを析出させる工程を付加することもできる。

【0059】(手段-2)上記課題-2項の問題を解決するためには電食しにくく、かつソルダーレジストとの密着性の良い金属(例えばニッケル、パラジウム等)を銅パターン上に被覆することが望ましい。

【0060】(手段-3)上記課題-3項の目的を達成するために、本発明は耐めっき性を有する感光性ソルダーレジスト組成物として、室温で固形状の多官能不飽和化合物と、室温で液体状の多官能不飽和化合物と、光重合開始剤と、エポキシ樹脂と、エポキシ樹脂の硬化剤と、メラミンもしくはその誘導体と、消泡剤と、顔料と、有機溶剤とを含んでなることを特徴とする光硬化性レジスト組成物を用いる。

【0061】本発明で用いる室温で固形状の多官能不飽和化合物とは、例えば、ジアリルフタレート樹脂のように、分子内に多数の不飽和基を有する化合物で、かかる固形樹脂に適切なものを用いることで、前記した多くの課題を同時に満足するレジストを得ることができる。

【0062】具体的に、ジアリルフタレート樹脂とは、オルト、イソまたはテレフタル酸のジアリルエステルのブレポリマーを含んでなるものである。かかるブレポリマーは $\beta$ -ポリマーとも称され、例えば、吉見直喜著「ジアリルフタレート樹脂」日刊工業社刊(昭和44年)に、その詳しい製法、性質が記載されている。また、市販品をダイソーK.K.より入手することも可能である。本発明で用いるのに好ましいブレポリマーは、分子量として約3000~30000であり、3000以下ではネガマスクとの密着露光性が劣り、また、3000以上では現像性に支障が生じる。また、ブレポリマーを用いる場合にも、ブレポリマーの合成にともなって残留もしくは生成するジアリルフタレートモノマーもしくは三次元網状構造の $\gamma$ -ポリマーの少量が含まれることを妨げるものではない。

【0063】さらに、本発明の耐めっき性を有する感光性ソルダーレジスト組成物は、少なくとも2個以上のエチレン結合を分子内に有する室温で液体状の多官能不飽和化合物を含んでなるものである。かかる化合物は、例えば、不飽和カルボン酸と2価以上のポリヒドロキシ化合物とのエステル化反応によって得られる。不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン

酸、クロトン酸、マレイン酸等であり、一方、2価以上のポリヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールやその誘導体を挙げることができる。

【0064】かかる、不飽和カルボン酸とポリヒドロキシ化合物とのエステル化反応によって得られた化合物としては、ジエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,5ペンタンジオールジアクリレート、1,6ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,3ブタンジオールジメタクリレート等に代表されるジアクリレート、ジメタクリレート、トリアクリレート化合物やジペンタエリスリトールのトリ、テトラ、ペンタ、ヘキサアクリレートもしくはメタクリレート、ソルビトールのトリ、テトラ、ペンタ、ヘキサアクリレートもしくはメタクリレートなどに代表される多官能アクリレート、メタクリレート化合物や、オリゴエステルアクリレート、オリゴエステルメタクリレート等を挙げることができる。

【0065】また、2価以上のエポキシ樹脂と不飽和カルボン酸付加反応によって生成される化合物を、室温で液体状の多官能不飽和化合物として用いることもできる。かかる化合物の例としては、ビスフェノールA型やノボラック型のエポキシ樹脂とアクリル酸もしくはメタクリル酸との付加反応により生成された室温で液体状の多官能不飽和化合物を挙げることができる。

【0066】多官能不飽和化合物の分子内に含む官能基の数は多い程、好ましく、少なくとも2以上、好ましくは3以上、さらに好ましくは6以上である。

【0067】以上の例は、単官能不飽和化合物の添加を制限するものではないし、必要により多官能不飽和化合物との混合物も使用できる。

【0068】さらに、本発明の耐めっき性を有する感光性ソルダーレジスト組成物は、光重合開始剤を含んでなるものである。光重合開始剤例として、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンゾインアルキルケタール、チオキサントン、チオキサントン、アントラキノン、アントラキノンやその誘導体もしくは類似物、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンやその誘導体もしくは類似物、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノ-プロペン-1に代表される $\alpha$ -アミノケトン化合物等が挙げられる。必要により、光重合開始剤の混合物を使用できる。また必要により、光重合開始剤の作用を増感するアミン化合物等を使用することも可能である。

【0069】さらに、本発明の耐めっき性を有する感光

性ソルダレジスト組成物は、エポキシ樹脂を含んでなるものである。エポキシ樹脂としては、平均して1分子あたり2個以上のエポキシ基を有するもので、例えばビスフェノールA、ハロゲン化ビスフェノールA、カテコール、レゾルシノール等のような多価フェノール又はグリセリンのような多価アルコールとエピクロロヒドリンとを塩基性触媒の存在下で反応されて得られるポリグリシジルエーテルあるいはポリグリシジルエステル、ノボラック型フェノール樹脂とエピクロロヒドリンとを縮合せしめて得られるエポキシノボラック、過酸化法でエポキシ化したエポキシ化ポリオレフィン、エポキシ化ポリブタジエン、ジシクロペンタジエン化オキサイド、あるいはエポキシ化植物油等が挙げられる。

【0070】さらに、本発明の耐めつき性を有する感光性ソルダレジスト組成物は、エポキシ樹脂の硬化剤を含んでなるものである。エポキシ樹脂の硬化剤としては、アミン系の化合物やイミダゾール類が好適である。アミン系の化合物には、たとえば、脂肪族では、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレントラミンなどの代表的なものがあり、芳香族では、ジフェニルアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、フェニレンジアミンなどの代表的なものがあり、またイミダゾール類では、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのアルキルイミダゾールや、イミダゾールの誘導体としては、プリン、2,6-ジアミノプリン、2-アミノベンズイミダゾールなどの代表的なものがあり、また、2,4-ジアミノ-6-ビニル-s-トリアジンとアルキルイミダゾールとの付加反応で得られる2,4-ジアミノ-6{2'-メチルイミダゾール-(1')}エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6{2'-エチル-4'-メチルイミダゾール-(1')}エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6{2'-ウンデシルイミダゾール-(1')}エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6{2'-フェニルイミダゾール-(1')}エチル-s-トリアジンもしくは2,4-ジアミノ-6{2'-メチルイミダゾール-(1')}エチル-s-トリアジン・イソシアヌール酸付加物等が挙げられる。また、他のアミン系硬化剤としては、三ふっ化ホウ素モノエチルアミン等が挙げられる。必要により、アミン系硬化剤の混合物を使用できる。特にレジストの保存安定性およびレジスト乾燥時にゲル化しないという点から2-ビニル-4,6-ジアミノ-s-トリアジンとアルキルイミダゾールとの付加反応で得られる化合物が好ましい。

【0071】さらに、本発明の耐めつき性を有する感光性ソルダレジスト組成物は、メラミンもしくはその誘導体を含んでなるものである。メラミンもしくはその誘導体としては、メラミン、2,4-ジアミノ-6-メチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-フェニル-s-トリアジンなどの代表的なものがあり、また、2,4-ジアミノ-6-ビニル-s-トリアジンとアルキルイミダゾールとの付加反応で得られる2,4-ジアミノ-6{2'-メチルイミダゾール-(1')}エチ

ル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6{2'-エチル-4'-メチルイミダゾール-(1')}エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6{2'-ウンデシルイミダゾール-(1')}エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6{2'-フェニルイミダゾール-(1')}エチル-s-トリアジンもしくは2,4-ジアミノ-6{2'-メチルイミダゾール-(1')}エチル-s-トリアジン・イソシアヌール酸付加物等もメラミンの誘導体として挙げられる。

【0072】かかるメラミンの誘導体として好ましいものは、分子中にジアミノトリアジン骨格を含むものであり、さらに水に対する溶解度がおよそ1wt%以下のものが好ましく、さらに好ましくはおよそ0.1wt%以下のものであり、さらに好ましくはおよそ0.01wt%以下のものである。

【0073】さらに、本発明の耐めつき性を有する感光性ソルダレジスト組成物は、消泡剤を含んでなるものである。かかる消泡剤としては、シリコーンオイルに代表されるシロキサン結合を含む有機珪素化合物が主に用いられる。

【0074】さらに、本発明の耐めつき性を有する感光性ソルダレジスト組成物は、顔料を含んでなるものである。かかる顔料としては、耐熱性の優れたフタロシアニン骨格をもつ顔料である、フタロシアニン、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルーなどが主に用いられる。

【0075】さらに、本発明の耐めつき性を有する感光性ソルダレジスト組成物は、有機溶剤を含んでなるものである。かかる有機溶剤としては、メチル、エチル、ブチルセルソルブやそのアセテートなどや、メチル、エチル、ブチルカルビトールなどや、テルピネオールなどの高沸点溶剤などが主に用いられる。

【0076】さらに、本発明の耐めつき性を有する感光性ソルダレジスト組成物は、必要に応じて他の添加剤を加えて、さらに性能を向上させることもできる。かかる添加剤としては、レジストの粘度を調整するための揺変剤や、レジストの耐熱性を調整するための充填剤や、レジストの解像度を調整するための紫外線吸収剤や、レジストの保存安定性を調整するための重合禁止剤などを挙げることができる。

【0077】かかる揺変剤の一例は、石英超微粉末であり、かかる充填剤の一例は、石英の微粉末等であり、かかる紫外線吸収剤の一例は、4-*t*-ブチル-4'-メトキシ-ジベンゾイルメタン、2-エチルヘキシル-*p*-メトキシシンナメート、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*tert*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-{2'-ヒドロキシ-3-(3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル}ベンゾトリアゾール等である。

かかる重合禁止剤の一例は、ハイドロキノンもしくはその誘導体などである。

【0078】本発明の組成物を構成するのに好ましい配合割合は、室温で固形状の多官能不飽和化合物を100重量部に対して、室温で液体状の多官能不飽和化合物を5乃至30重量部、好ましくは10乃至30重量部、さらに好ましくは10乃至20重量部であり、光重合開始剤を2乃至12重量部であり、エポキシ樹脂を5乃至40重量部であり、エポキシ樹脂の硬化剤を0.1乃至5重量部であり、メラミンもしくはその誘導体を1乃至20重量部、好ましくは2乃至15重量部、さらに好ましくは4乃至10重量部であり、消泡剤を0.5乃至10重量部であり、顔料を0.2乃至10重量部であり、有機溶剤を50乃至100重量部である。必要によっては、エポキシ樹脂の硬化剤とメラミンの誘導体を一種類の化合物で兼用することもできる。

【0079】かかる配合割合の上、下限は、前述した本発明の課題(a)から(m)までが、すべて同時に満足できるように、注意深く選択された結果から選ばれたものである。

【0080】次に、本発明の第2の目的である、上記の耐めっき性を有する感光性ソルダレジスト組成物を用いて、高密度プリント回路板を製造する手段を、図21に従って述べる。

【0081】当該業者に周知の方法で銅張り積層板1(図21、1))に孔2をあけた後、化学銅めっき用触媒をスルーホール内を含む基板の全面に付与する(図21、2))。

【0082】次いで、当該業者に周知の方法で所定部をエッチングして、基板の両面に導体回路9を形成する(図21、3))。

【0083】次いで、本発明の耐めっき性を有する感光性ソルダレジスト組成物を導体回路を含む基板の片面に塗布し、レジストが塗布された基板を乾燥し、レジストを固化する。かかる方法を繰返し裏面で行なうか、あるいは、耐めっき性を有する感光性ソルダレジスト組成物を基板の両面に同時に塗布してから乾燥することで、基板の両面に固化したレジスト層を形成する。乾燥温度は60乃至100℃で、乾燥時間は0.2乃至2時間が好ましい。

【0084】次いで、基板両面の固化したレジスト層上にネガマスクを密着させ、両面から同時に0.1乃至1J/cm<sup>2</sup>のUV光を照射して露光する。次いで、レジスト面からネガマスクを剥離し、未露光部を現像により溶解、除去する。かかる現像に適する溶剤として、1,1,1-トリクロロエタンの如き不燃性の塩素系溶剤が用いられ、現像時間として0.5乃至5分が選択される。

【0085】次いで、基板を加熱して、パターンを形成したレジスト部を硬化する。硬化条件は120乃至18

0℃、0.2乃至2時間が選択される。

【0086】好ましくは、加熱硬化したレジストに、再度、UV光を照射して、レジストの硬化を促進する。かかる後露光に適した露光量は1乃至10J/cm<sup>2</sup>である。

【0087】以上の工程を経て、基板上にレジスト層6が形成される(図21、4))。

【0088】次いで、基板は化学銅めっき液に浸漬され、スルーホール内、ランド上をはじめとする主要部分のみに厚い化学銅めっき7が施され、高密度プリント回路板が製造される(第21図、5))。銅めっきの厚さは、通常、10乃至40μmが選択される。かかる化学銅めっき中に、回路銅箔上のレジストに全く剥離が生じないことは、本発明の特筆すべき重要な利点である。

【0089】以上のような高密度プリント回路板の製造において、本発明のレジストは前述した本発明の課題(a)から(m)を、すべて同時に満足できる。このため従来になかった高密度プリント回路板の製造が可能となったのである。

20 【0090】

【作用】基板上の銅箔を選択エッチングして回路パターンを形成する際に、スルーホールは予め形成されているニッケルめっきの如き耐銅エッチング液性を有する金属めっき下地層により信頼性が保持され、表面回路パターンは電着型レジストの使用を可能とし、高解像度での細線パターンの形成が実現でき、小径スルーホールを有する高密度回路基板の形成に有効である。例えば、図7を用いてその理由を具体的に説明するが、先に従来技術の問題点として説明した図6と対比してみると本発明の作用上の特徴が一層容易に理解できよう。

【0091】この図7はプリント基板の工程図を示したものであるが、スルーホール内の問題解決の説明をするために作成した模式図であることから、主要な工程のみを示し、前後の工程をかなり省略している。

【0092】先ず、工程(a)では、銅張り積層板のスルーホール2内に予めニッケルめっき4が被覆されており、工程(b)では、電着レジスト5をスルーホール2内を含む基板全面に付着させ、工程(c)では、回路パターンの描かれたマスク(図は省略)を用いて露光、現像処理を経てレジストマスクパターン8を形成する。このとき、小径スルーホール2内に露光斑によるレジスト欠損部8aが発生したとしても、次ぎの工程でわかるように本発明ではこのレジスト欠損部8aによって何らの悪影響をも受けることはない。すなわち、工程(d)では、工程(c)により得られたレジストマスクパターン8を用いて露出している基板表面の銅箔を選択エッチングし、回路パターンを形成するが、この時、スルーホール2内にたとえレジスト欠損部8aが存在したとしても、ニッケルめっき4が銅箔のエッチング液に対して耐エッチング性を有しているためスルーホール2内の信頼性を損なう

ことなく、高解像度細線パターンの形成を可能とする。  
 【0093】なお、工程(d)の後には、スルーホール及びランド部9aを除き全面にソルダーレジストを塗布する工程及びこのソルダーレジストのマスク作用を利用して、スルーホールからランド部9aに至るまで選択的に一体的に銅めっきを形成する工程が控えているがこれらについては次ぎの実施例の項で具体的に説明する。

【0094】また、本発明においてスルーホール2内に被覆したニッケルめっき4は、化学銅めっきプロセスを用いる場合には触媒付与性に優れ、また、電解めっきする場合には下地導体層として作用し、更に銅めっき膜との密着性も良いため、穴内のふくれが出にくく、ピール強度も向上する。

【0095】更にまた、図7工程(a)では、銅張り積層板のスルーホール2内に予めニッケルめっき4が被覆されているが、この工程に至る過程ではスルーホール2内を含む基板全面にニッケルめっき4が形成され、基板表面に形成されたニッケルめっき4は研磨等の手段で取り除かれ、スルーホール内のみに残している。また、研磨手段の代わりにリソグラフィと、めっき技術とを用いてスルーホール2内のみニッケルめっき4を形成することも可能である。何れにしても基板表面にはニッケルめっきを形成しないか、形成してもこれを取り除く必要があるが、その理由は以下の通りである。つまり、基板表面の銅箔上にニッケルめっきの如き銅箔のエッチング液に耐性のある導体層が形成されてしまうと、銅箔をエッチングして回路パターンを形成するときに、この導体層が邪魔となり、前工程としてニッケルめっきについても回路パターン形成のエッチング工程が必要となる。当然のことながらこのニッケルめっきは銅箔のエッチング液に対し耐性があることから、異なるエッチング液を使用しなければならず、工程の増加となり好ましくない。

【0096】また、銅パターン表面にニッケルを被覆した場合においては、銅とニッケルの安定性を図16のPH-電位状態図で比較すると、銅に比べニッケルの方が不動態、不動態領域が広く、イオン化しにくいことがわかる。その他パラジウム、金等においても同理由により、銅に比べ電食しにくい。またニッケルは酸化した不動態(NiO、Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等)領域が広いと、水素の官能基(-H、-OH)を多く含むソルダーレジストは、ニッケル層中の酸素と強い水素結合を持つことになる。(図17)

よって銅箔パターン表面をニッケルで被覆することにより、銅の電食が抑えられ、かつソルダーレジストとの密着性も向上する。

【0097】

【実施例】(実施例1)以下、本発明の一実施例を図面を用いて説明する。図1は本発明のプリント基板構造の概略を示したものである。内層回路入多層銅張り積層板1aのスルーホール2内には下地として厚さ1μmのニッ

ケルめっき4が形成されており、その表面には銅めっき7が被覆され二重構造になっている。また内層に埋設されたスルーホール2aには銅めっき7が形成され、その表面にはニッケルめっき4が被覆され二重構造になっている。基板表面および内層の銅箔回路パターン9のランド部9aにはスルーホール2、2a内の銅めっき7と一体的に形成された銅めっき7が被覆され、銅箔回路パターン9表面には厚さ1μmのニッケルめっきが被覆されている。またスルーホール2内とこのランド部を除いた表面回路パターン9を含む基板全表面にはソルダーレジスト6が被覆されている。

【0098】図2、図3、図4は、本発明の高密度プリント基板の製造方法の一例を説明する工程図であり、以下図示の工程(a)～(p)に従い、内容を順次説明する。

【0099】工程(a)内層コアとなる両面銅張り積層板1の所定の位置にドリリング等によりスルーホール2aの穴明けを行う。

【0100】工程(b)スルーホール2a内および銅箔表面に定法に従い錫/パラジウム触媒を付与した後、全面に電気銅めっきまたは化学銅めっきにより所定の厚みの銅7を析出させる。

【0101】工程(c)銅表面の粗化したのち塩化パラジウム溶液にて銅を活性化しスルーホール2aを含む全面にニッケル4を0.5～5μmめっきする。

【0102】工程(d)表面のニッケル層をベルトサンダーにより機械的に研磨除去する。

【0103】工程(e)露出した表面銅めっきを粗化した後、電着レジスト5(シブレイ社製イーグル2000)を電圧80V、通電時間15秒の条件にて、スルーホール2aを含む基板全体にコーティングし、回路ネガマスクを所定の位置に合わせ露光量200mJ/cm<sup>2</sup>の条件で露光する。その後現像液(シブレイ社製XP-6504)にて未露光部のレジストの現像除去を行ない、電着レジスト5による回路を形成する。この電着レジスト5は次工程のエッチングレジストとなる。

【0104】工程(f)表面に露出した銅をアルカリエッチング液(メルテックス社製エープロ建浴液)にて溶解除去した後、電着レジストを剥離液(シブレイ社製XP-6504)にて剥離することにより銅箔回路9を独立形成させる。この時スルーホール2a内はニッケルにて保護されているため内層銅箔が溶解されない。

【0105】工程(g)基板銅箔表面を粗化したのち塩化パラジウム溶液にて銅を活性化しスルーホール2aを含む全面にニッケル4を0.5～5μmめっきする。

【0106】工程(h)上記(a)～(g)により所定回路9、スルーホール2aおよびランド部9aが形成された内層コア1に、外層銅箔と所定枚数のプリブレグを所定の順序に積層し、定法に従い熱プレスを行ない多層銅張り積層板1aを形成する。

【0107】工程(i)多層銅張り積層板1aの所定の位置にドリリング等により貫通スルーホール2の穴明けを行う。

【0108】工程(j)スルーホール2内および銅箔表面に定法に従い錫/パラジウム触媒を付与した後、スルーホール2を含む基板全面にニッケル4を0.5~5μm程めっきする。

【0109】工程(k)基板表面のニッケル層5をベルトサンダー等により機械的に研磨除去する。

【0110】工程(l)露出した表面銅めっきを粗化した後、電着レジスト5(シブレイ社製イーグル2000)を電圧80V、通電時間15秒の条件にて、スルーホール2aを含む基板全体にコーティングし、回路ネガマスクを所定の位置に合わせ露光量200mJ/cm<sup>2</sup>の条件で露光する。その後現像液(シブレイ社製XP-6504)にて未露光部のレジストの現像除去を行ない、電着レジスト5による回路を形成する。この電着レジスト5は次工程のエッチングレジストとなる。

【0111】工程(m)表面に露出した銅をアルカリエッチング液(メルテックス社製エープロ建浴液)にて溶解除去した後、電着レジストを剥離液(シブレイ社製XP-6504)にて剥離することにより銅箔回路9を独立形成させる。この時スルーホール2内はニッケルにて保護されているため内層銅箔が溶解されない。

【0112】工程(n)基板銅箔表面を粗化したのち塩化パラジウム溶液にて銅を活性化しスルーホール2および表面回路パターン9上にニッケル4を0.5~5μmめっきする。

【0113】工程(o)耐めっき性ソルダーレジスト6をスクリーン印刷法、スプレーコーター法等により両面に塗布した後、レジストボジマスクを所定の位置に合わせ露光量200~1000mJの条件で露光する。その後現像液(111-トリクロロエタン)にて未露光部のレジストの現像除去を行ない、スルーホール2、スルーホールランド9aおよび面付け部品ランド16を除く基板表面全体にソルダーレジスト9を形成する。

【0114】工程(p)露出しているニッケル4を塩化パラジウム溶液にて活性化した後、スルーホール2、スルーホールランド9aおよび面付けランド上に化学銅めっき4を所定厚析出させることによりプリント基板が完成する。

【0115】(実施例2)実施例1において(c)および(d)の工程を省くことも可能であり完成したプリント基板の構造は変わらない。

【0116】(実施例3)実施例1において(g)の工程を省くことも可能であり完成したプリント基板の構造は図11となる。

【0117】(実施例4)実施例1において(n)の工程を省くことも可能であり完成したプリント基板は図12となる。

【0118】(実施例5)また、工程(e)、(l)のホトレジストとして、この例では電着型UVレジスト5を使用した。これも電着型UVレジストに限らず、用途によってはこれまでプリント基板の製造で常用されてきたフィルム型感光性レジスト、その他半導体工業等で使用されている光を露光源とするUVレジスト、電子線ビームを露光源とする電子線レジスト等が実用可能であることは云うまでもない。

【0119】(実施例6)上記実施例2~5の組合せにより、他幾種かのプリント基板構造が可能である。例えば実施例3と実施例4の組合せにより、プリント基板構造は図13となる。

【0120】(実施例7)上記銅めっきプロセスとしては、化学銅めっきが実用的で望ましいが、電解めっきも使用可能である。

【0121】(実施例8)なお、上記工程(f)、(m)の銅箔エッチングによる表面回路パターン9の形成は、本実施例では塩化第2鉄、塩化第2銅、アルカリエッチング液により行なったが、その他周知のエッチング液で同様に行なうことができる。つまり、本実施例のアルカリエッチング液の代わりに例えば、塩化第2鉄の如き鉄系の酸性エッチング液でも良い。ただし、この場合にはスルーホール2内の導体層としたニッケルめっき4は、酸性エッチング液に対し耐性がなく溶解してしまうので溶解しない他のめっき、例えばPb-Sn系の如きはんだめっきに替える必要がある。

【0122】(実施例9)また、ニッケルめっき4の代わりに、金(Au)めっきの如く酸に対しても、アルカリに対しても耐性のある導体層とすれば銅箔エッチング液に左右されることはない。このようなはんだめっきも、金めっきも周知の化学めっき、もしくは電解めっきによりニッケルめっき同様に容易に形成することができる。

【0123】(実施例10)また、これらの実施例ではスルーホール2内のニッケルめっきの如き下地導体層4を基板の穴に直接形成したが、スルーホールの穴あけ後に予め20μm以下の薄い銅めっきを形成しても良く、これによればニッケルめっき等の導体層4を形成する際のめっき処理がよりし易くなる。つまり、導体層4の形成においては、下地にこの薄い銅めっきがあるため、化学めっきの際には触媒付与工程を省略することもできる上、電解めっきも可能となる。ただし、この薄い銅めっきは厚さ制限が必要で、20μmを超えると従来のふくらみの問題が生じ逆効果となり好ましくない。従って、前述のとおり厚さ20μm以下、より好ましくはできるだけ薄い1~15μmの導体として最低限の厚さとして望ましい。

【0124】また、さらに、本発明の耐めっき性を有する感光性ソルダーレジスト組成物を用いた高密度プリント回路板の製造について、具体的に説明する。以下の各実施例に用いた、感光性ソルダーレジスト組成物は、共通し

て次のような方法で製造した。

【0125】本発明で用いる室温で固形状の多官能不飽和化合物としてのジアリルフタレート樹脂を秤量し、セバラブルフラスコに入れ、これに、秤量した有機溶剤を加え、混合した後、80乃至100℃で30分乃至2時間の間、攪拌しながら溶解する。溶解物を室温まで冷却した後、残りのレジストの素材を加え、充分に攪拌して混合する。次いで、三本ロールミルを用いて2乃至4回の混練を施し、スクリーン印刷用のレジストインクを調整する。

【0126】一方、プリント回路板の製造は、共通して次のような方法に従った。

【0127】1.6mm厚で35μmの銅箔を有するガラスエポキシ両面銅張り積層板1(図21、1))の所定の位置にドリルで孔2をあけた後、化学銅めっき用触媒をスルホール内を含む基板の全面に付与した(図21、2))。

【0128】次いで、エッチング用のドライフィルムレジストを用いて、テンティング法により、所定部をエッチングして、基板の両面に導体回路9を形成した(図21、3))。

【0129】次いで、前記の方法で調整した感光性ソルダレジストインクを導体回路を含む基板の片面にスクリーン印刷法で塗布し、レジストが塗布された基板を乾燥し、レジストを固化した。かかる方法を繰返し裏面で行ない、基板の両面に固化したレジスト層を形成した。乾燥温度は80℃で、乾燥時間は1時間である。

【0130】次いで、基板両面の固化したレジスト層上にネガマスクを密着させ、両面から同時に0.5J/cm<sup>2</sup>のUV光を照射して露光した。次いで、レジスト面からネガマスクを剥離し、未露光部を現像により溶解、除去した。現像溶剤として1,1,1-トリクロロエタンを用い、現像時間として1分を選択した。

【0131】次いで、基板を加熱して、パターンを形成したレジスト部を硬化した。硬化条件は150℃、1時間である。

【0132】さらに、加熱硬化したレジストに、再度、3J/cm<sup>2</sup>のUV光を照射して、レジストの硬化を促進した。

【0133】以上の工程を経て、基板上にレジスト層6を形成した(図21、4))。

【0134】次いで、基板を化学銅めっき液に浸漬し、スルホール孔内、ランド上をはじめとする主要部分のみに厚い化学銅めっき7を施した(図21、5))。化学銅めっき液には、次の組成のものを用いた。めっき条件は浴温70℃、浴pHが12.5、めっき時間は15時間であり、この間、めっき液組成、めっき条件が常に一定となるように、めっき液成分の自動補給を行なった。析出電位は、約-0.7V(飽和カロメル電極参照)であり、めっき厚は約30μmとなった。

# 【0135】

化学銅めっき液の組成

CuSO <sub>4</sub> ・5H <sub>2</sub> O	12g
EDTA・2Na	42g
37%ホルマリン	3ml
NaOH	pH12.5とする量
エトキシ界面活性剤	100mg
2,2'-ジピリジル	50mg
脱イオン水	全量を1lとする量

10 本発明の耐めっき性を有する感光性ソルダレジスト組成物を用いたプリント回路板の生産性、回路板特性については、共通して、以下の項目と評価方法に従って判定した。

【0136】(1)塗布性：スクリーン印刷後の塗膜中に残存するボイド、気泡等がなく、平滑な面を有するものを良とした。

【0137】(2)密着露光性：レジスト面にネガマスクを密着してUV光で露光した後、ネガマスクを剥離する際、ネガマスクにレジストが付着しないものを良とした。

【0138】(3)現像性：1,1,1-トリクロロエタンのスプレー現像を常温で1分間施した際、未露光部が完全に溶解し、かつ、露光部のレジストに膨潤等がないものを良とした。

【0139】(4)耐裏写り性：1.6mm厚のガラスエポキシ積層板の両面に、約40μmの厚さにレジストを塗布して、乾燥した後、片面から0.5J/cm<sup>2</sup>のUV光を照射して露光する。現像後の観察で、裏面のレジストが硬化せずに、完全に溶解できるものを良とした。

【0140】(5)耐アルカリ性：化学銅めっき後の観察で、レジストの表面が、溶解、変色、粗化されていないものを良とした。

【0141】(6)耐めっき反応性：化学銅めっき後の観察で、銅めっき析出部と接続している導体回路上に塗布されているレジストに、剥離や変色のないものを良とした。

【0142】(7)耐めっき溶出性：1l当たり1dm<sup>2</sup>のレジストが接触する化学銅めっき液で、約30μm厚のめっきを施した時、析出した銅の結晶配向性に異常が生じないものを良とした。

【0143】(8)耐熱性：化学銅めっき後のプリント回路板にはんだ用のフラックスを塗布し、260℃のはんだ槽に10秒間浸漬して、室温まで空冷する。この操作を10回繰り返した後の観察で、レジストにフクレ、剥離等の異常がないものを良とした。

【0144】(9)絶縁性：ガラスエポキシ銅張り積層板に形成したJIS-C-2519に準じた楕形パターン上にレジストを塗布し、化学銅めっき後の吸湿時の絶縁抵抗が10<sup>9</sup>Ω以上となるものを良とした。

【0145】(実施例11)本発明の耐めっき反応性を有 \* 2に示す。  
 する感光性ソルダレジスト組成物を表1に従って調整 【0146】  
 し、前記1)乃至9)の特性を判定した。その結果を表\* 【表1】

表 1

素 材 名 称	組 成 ( 重 量 部 )
ジアリルフタレート樹脂 ダイソーダップ A	1 0 0
ペンタエリスリトール テトラアクリレート	2 0
ベンゾフェノン	4
4,4'-ビス(N,N'-ジメチル アミノ)ベンゾフェノン	2
エピコート 8 2 8	3 0
2-フェニルイミダゾール	1
メラミン誘導体	表 2 に 示 す
シリコンオイル SH-203	5
アエロジル A-380	4
フタロシアニングリーン	2
エチルセルソルブアセテート	3 5
ブチルセルソルブアセテート	3 5

【0147】

【表2】

表 2

メラミン誘導体	組 成 (重量部)												
	0.5	1	5	10	20	30	-	-	-	-	-	-	-
メラミン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-ジアミノ-6-メチル-s-トリアジン	-	-	2	5	10	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-ジアミノ-6-フェニル-s-トリアジン	-	-	-	-	-	-	-	2	5	10	-	-	-
2,4-ジアミノ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	5	-
2-アミノ-4,6-ジヒドロキシ-s-トリアジン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-
塩化シアヌル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-
トリクロロメラミン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5
3-アミノ-5,6-ジメチル-1,2,4-トリアジン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5
特 性	塗布性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	密着露光性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	現像性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	耐裏写り性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	耐アルカリ性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	耐めっき反応性	不良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	不良	不良
	耐めっき溶出性	-	良	良	良	良	不良	良	良	良	良	良	-
	耐熱性	-	良	良	良	良	-	良	良	良	良	良	-
	絶縁性	-	良	良	良	良	-	良	良	良	良	良	-
		-	良	良	良	良	-	良	良	良	良	良	-

【0148】本発明の室温で固形状の多官能不飽和化合物としてジアリルフタレート樹脂（ダイソーダップA：ダイソーK. K. 製、平均分子量10000）を用い、室温で液体状の多官能不飽和化合物としてペンタエリスリトールテトラアクリレートを使用した。光重合開始剤には、ベンゾフェノンと4,4'-ビス(N,N'-ジメチルアミノ)ベンゾフェノンの混合物を用いた。エポキシ樹脂として、ビスフェノールA型のエピコート828（油化シェルエポキシK. K. 製）を用い、エポキシ樹脂の硬化剤には2-フェニルイミダゾールを使用した。メラミンもしくはその誘導体として表2に示す如きの化合物を添加した。消泡剤としてシリコンオイルSH-203（トーレシリコンK. K. 製）を用い、顔料にはフタロシ

アニンググリーンを使用した。有機溶剤にはエチルセルソルブアセテートとブチルセルソルブアセテートの混合物を用いた。

【0149】かかるレジストを用いて、プリント回路板を製造した結果、全ての特性を満足するには、本発明のメラミンもしくはその誘導体として、メラミンと共通する2,4-ジアミノ-s-トリアジンの構造を分子中に有する化合物を用いればよいことが判った。また、その添加量は、室温で固形状の多官能不飽和化合物の100重量部に対して、1乃至20重量部が適切であることも判った。1重量部未満では、レジストと導体回路との密着力が不足し、耐めっき反応性が充分でなく、20重量部を超えると、過剰のメラミンが化学銅めっき液にわずかに



溶け出し、析出した銅の結晶配向性に異常を生じることが判った。

【0150】銅の結晶配向性については、下記のような判定基準により、正常、異常を判断した。X線回折の結果、図22に示すような(111)面の配向が優先する正常な銅めっき膜に対し、異常な銅めっき膜では図23に示すように(200)面が優先配向する。かかる異常は、めっき膜の引張り強度や伸び率等の機械的物性には顕著に現れない場合もあるが、プリント回路板をはんだ付け実装する際の、銅めっきスルホールのクラック発生  
10  
の原因となるため、スルホール信頼性の観点から、あつ\*

\*てはならない異常である。

【0151】さらに、表2の結果から、構造中に2,4-ジアミノ-s-トリアジン骨格を含まないメラミン誘導体は、耐めっき反応性が充分でないことも判った。

【0152】(実施例12)本発明の耐めっき反応性を有する感光性ソルダレジスト組成物を表3に従って調整し、前記1)乃至9)の特性を判定した。その結果を表4に示す。

【0153】

【表3】

表 3

素 材 名 称	組 成 ( 重 量 部 )
ジアリルフタレート樹脂 ダイソーダップA	100
ペンタエリスリトール テトラアクリレート	20
ベンゾフェノン	4
4,4'-ビス(N,N'-ジメチル アミノ)ベンゾフェノン	2
エピコート828	20
エポキシ樹脂硬化剤	表4に示す
メラミン	3
シリコンオイル SH-203	5
アエロジル A-380	4
フタロシアニングリーン	2
エチルセルソルブアセテート	35
ブチルセルソルブアセテート	35

【0154】

40 【表4】

表 4

エポキシ樹脂硬化剤	組 成 (重量部)											
	0.05	0.1	0.5	1	2	5	10	-	-	-	-	-
2-フェニルイミダゾール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-メチルイミダゾール	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-
2-エチルイミダゾール	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-
2-エチル-4-メチル イミダゾール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
1-(2-シアノエチル)-2- フェニルイミダゾール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
4,4'-ジアミノ ジフェニルメタン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-
1-オトリルピグアニド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2
2,4-ジアミノ-6(2'-メチル イミダゾール-(1'))エチル -s-トリアジン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5 1
特 性	塗布性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	密着露光性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	現像性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	耐裏写り性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	耐アルカリ性	不良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	耐めっき反応性	-	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	耐めっき溶出性	-	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	耐熱性	-	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	絶縁性	-	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
		-	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良

【0155】本例では、レジストの耐めっき反応性を確保するために、メラミン3重量部を使用し、表4に示すようにエポキシ樹脂の硬化剤の効果を求めた。表4に明らかな如く、2-フェニルイミダゾールの適正範囲は0.1乃至5重量部であった。硬化剤が不足の場合には、レジストの効果不足から化学銅めつき液中での耐アルカリ性が不十分となり、過剰の場合には、レジストの乾燥時に硬化反応が進行してしまい、現像の時に未露光部が完全には溶解しきれなかった。

【0156】また、硬化剤量が適正であれば、硬化剤の種類によらず、ほぼ、同等の特性がえられることも判った。

40 【0157】(実施例13)本発明の耐めっき反応性を有する感光性ソルダレジスト組成物を表5に従って調整し、前記1)乃至9)の特性を判定した。その結果を表6に示す。

【0158】

【表5】

表 5

素 材 名 称	組 成 ( 重 量 部 )
ジアリルフタレート樹脂 ダイソーダップ A	1 0 0
ペンタエリスリトール テトラアクリレート	2 0
ベンゾフェノン	4
4,4'-ビス(N,N'-ジメチル アミノ) ベンゾフェノン	2
エピコート 8 2 8	3 0
エポキシ樹脂硬化剤 兼メラミン誘導体	表 6 に 示 す
シリコーンオイル SH-203	5
アエロジル A-380	4
フタロシアニングリーン	2
エチルセルソルブアセテート	3 5
ブチルセルソルブアセテート	3 5

【0159】

【表6】

表 6

エポキシ樹脂硬化剤	組 成 (重量部)											
	0.5	1	2	4	10	20	30	-	-	-	-	-
2,4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾール-(1'))エチル-s-トリアジン	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-
2,4-ジアミノ-6(2'-エチル-4'-メチルイミダゾール-(1'))エチル-s-トリアジン	-	-	-	-	-	-	-	4	10	20	-	-
2,4-ジアミノ-6(2'-ウンデシルイミダゾール-(1'))エチル-s-トリアジン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	10	15
2,4-ジアミノ-6(2'-フェニルイミダゾール-(1'))エチル-s-トリアジン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	10
2,4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾール-(1'))エチル-s-トリアジン・イソシアヌール酸付加物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5
特 性	塗布性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	密着露光性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	現像性	良	良	良	良	良	不良	良	良	良	良	良
	耐露光性	良	良	良	良	良	-	良	良	良	良	良
	耐アルカリ性	良	良	良	良	良	-	良	良	良	良	良
	耐めっき反応性	不良	良	良	良	良	-	良	良	良	良	良
	耐めっき溶出性	-	良	良	良	良	-	良	良	良	良	良
	耐熱性	-	良	良	良	良	-	良	良	良	良	良
	絶縁性	-	良	良	良	良	-	良	良	良	良	良

【0160】本例では、レジストの耐めっき反応性を確保するために、分子内に2,4-ジアミノ-s-トリアジン環とエポキシ樹脂の硬化剤として作用するイミダゾール環の両者を含む、2,4-ジアミノ-s-トリアジン変性イミダゾールを使用したときの効果を求めた。かかる化合物は、一般的に、2,4-ジアミノ-6-ビニル-s-トリアジンとイミダゾールの活性水素の付加反応により合成されるもので、四国化成K. K. より上市されている。

【0161】一連の2,4-ジアミノ-s-トリアジン変性イミダゾールを用いて感光性ソルダレジストを調整し、その効果を求めた結果、表6に示すように1乃至20重量部の範囲で効果を有することが判った。1重量部未満では、耐めっき反応性が不足し、20重量部を超えると現

像性が劣化することも判った。

【0162】また、耐めっき反応性を確保するためには、エポキシ樹脂を硬化するに足るだけの2,4-ジアミノ-s-トリアジン変性イミダゾールの添加量では不足であり、エポキシ樹脂を硬化する以上の多量の2,4-ジアミノ-s-トリアジン変性イミダゾールが必要であることも判った。

【0163】さらに、表5に示す組成で、2,4-ジアミノ-s-トリアジン変性イミダゾールの添加量を変えたレジストを用い、めつき液との接触面積とめつき膜の結晶配向性との関係を求めた。この結果を図25に示す。

【0164】レジストの接触する負荷面積が1dm<sup>2</sup>/1の場合には20重量部でも異常析出は生じないが、レ

ジスト面積が $2\text{ dm}^2/\text{l}$ では15重量部以下が正常で、 $2\text{ dm}^2/\text{l}$ を超えるとやや異常(図中に中間として表示)な銅めっきが析出した。 $4\text{ dm}^2/\text{l}$ では10重量部以下が正常であることが判った。このように、添加量の上限がレジスト負荷面積に影響されることは、添加成分の溶出が極微量ではあるものの、無視できないことを示しており、かかる添加量の上限は、実験的にのみ求められることも判った。

【0165】一方、添加量の下限は硬化温度、時間の範囲と耐めっき反応性の関係から制限され、1重量部より10 2重量部の方が、良好な耐めっき反応性を得る硬化温度、時間の範囲が広く、4重量部ではさらに広くなることもわかった。かかる特性は、プリント回路板を量産する場合の歩留りにかかわる特性であり、硬化温度、時間

の範囲が広い程、安定に歩留り良く、プリント回路板を量産できるので好ましい。

【0166】以上の結果から、2,4-ジアミノ-s-トリアジン変性イミダゾールの添加量は1乃至20重量部の範囲で効果を有し、2乃至15重量部の範囲がより好ましく、さらに好ましくは4乃至10重量部の範囲であることも判った。

【0167】(実施例14)本発明の耐めっき反応性を有する感光性ソルダレジスト組成物を表7に従って調整し、メラミン誘導体の作用を、めっき液と接触するレジスト負荷量との関係で、さらに詳しく調べた。

【0168】

【表7】

表 7

素材名称	組成1(重量部)	組成2(重量部)	組成3(重量部)	組成4(重量部)
ジアリルフタレート樹脂 ダイソーダップA	100	100	100	100
ベンタエリスリトール テトラアクリレート	20	20	20	20
ベンゾフェノン	4	4	4	4
4,4'-ビス(N,N'-ジメチル アミノ)ベンゾフェノン	2	2	2	2
エビコート828	30	30	30	30
メラミン	4	-	-	-
2,4-ジアミノ-6(2'-メチル イミダゾール-(1'))エチル -s-トリアジン	-	4	-	-
2,4-ジアミノ-6(2'-ウン デシルイミダゾール-(1')) エチル-s-トリアジン	-	-	4	-
ジシアンジアミド	-	-	-	4
2-フェニルイミダゾール	1	-	-	1
シリコーンオイル SH-203	5	5	5	5
アロエジル A-380	4	4	4	4
フタロシアニングリール	2	2	2	2
エチルセルソルブアセテート	35	35	35	35
ブチルセルソルブアセテート	35	35	35	35

【0169】結果は図25に示すようで、メラミン誘導体としてメラミンを用いた場合には、レジスト負荷 $2 \text{ dm}^2/1$ 以上で銅の結晶配向性にやや異常が生じ、正常な銅が析出しなくなるのに対し、2,4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾール-(1'))エチル-s-トリアジンを用いた場合には、レジスト負荷 $3 \text{ dm}^2/1$ 以上で銅の結晶配向性に異常が生じた。これに対し、2,4-ジアミノ-6(2'-ウンデシルイミダゾール-(1'))エチル-s-トリアジンを用いた場合には、レジスト負荷 $4 \text{ dm}^2/1$ でも銅の結晶配向性に異常が生じなかった。また、比較として、従来のジシアンジアミドを添加したレジストでは、 $1 \text{ dm}^2/1$ でも銅の結晶配向性に異常が生じた。

【0170】かかる結果から、メラミン誘導体を用いる

40

場合にも、分子量が大で、水に対する溶解度が小さいもの程、レジスト負荷を大としてめっきを行なっても、異常な銅が析出しにくく、プリント回路板の量産に好ましいことが判った。

【0171】逆に、水に溶解し易いもの程、レジスト内を拡散して、めっき液中に溶出する傾向が大であることも判った。かかる観点から、メラミン誘導体の水に対する溶解度は、メラミンと同程度の約 $1 \text{ wt}\%$ 以下が必要で、より好ましくは2,4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾール-(1'))エチル-s-トリアジンと同程度の約 $0.1 \text{ wt}\%$ 以下であり、さらに好ましくは2,4-ジアミノ-6(2'-ウンデシルイミダゾール-(1'))エチル-s-トリアジンと同程度の約 $0.01 \text{ wt}\%$ 以下であることも判った。本

50

発明ではジシアンジアミドを使用しないのは、ジシアン  
ジアミドの水に対する溶解度が数wt%以上もあること  
から、めつき液に溶出しやすいためでもある。

【0172】(実施例15)本発明の耐めつき反応性を有  
する感光性ソルダレジスト組成物を表8に従って調整 \*

\*し、前記1)乃至9)の特性を判定した。その結果を表  
9に示す。

【0173】

【表8】

表 8

素 材 名 称	組 成 ( 重 量 部 )
固 形 不 飽 和 化 合 物	表 9 に 示 す
液 状 不 飽 和 化 合 物	表 9 に 示 す
2-メチル-1-(4-(メチルチオ) フェニル)2-モルフォリノ プロパン	4
4,4'-ビス(N,N'-ジメチル アミノ)ベンゾフェノン	2
エピコート 828	30
2-フェニルイミダゾール	1
メラミン	5
シリコーンオイル SH-203	5
アエロジル A-380	4
フタロシアニングリーン	2
エチルセルソルブアセテート	35
ブチルセルソルブアセテート	35

【0174】

【表9】

表 9

不飽和化合物		組 成 (重量部)															
固 形	状 態	100	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
液 状	ダイソーダップA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ダイソーダップL	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ダイソーインダップ	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ジエチレングリコール	-	-	-	5	10	20	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ジアクリレート	-	-	-	-	-	-	-	5	10	20	30	-	-	-	-	-
	トリメチロールプロ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	20	30	-	-
	パントリアクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ペンタエリスリトール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	テトラメタクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ジベンタエリスリトール	10	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	30
特 性	ルヘキサアクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40
	ビスフェノールA型	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
	エポキシアクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	塗布性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	密着露光性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	現像性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	耐露光性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	耐アルカリ性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	耐めっき反応性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	耐めっき溶出性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
特 性	耐熱性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	絶縁性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良

【0175】本例では、室温で固形状の多官能不飽和化合物と、室温で液体状の多官能不飽和化合物の効果を求めた。

【0176】表9に示すように、室温で固形状の多官能不飽和化合物として、ダイソーダップA（分子量10000）とダップL（分子量3500）とインダップ（分子量8000）を比較したところ、顕著な差異はなく、いずれも耐めっき反応性を有する感光性ソルダレジストに使用できることが判った。

【0177】一方、室温で液体状の多官能不飽和化合物として2、3、4、6官能脂肪族不飽和化合物とビスフェノールA系芳香族2官能アクリレートを用いた場合を

比較した。表9に示すように、不飽和化合物の添加量が5乃至30重量部、好ましくは10乃至30重量部、さらに好ましくは10乃至20重量部で全ての特性を満足するレジストが得られることが判った。添加量が不足の場合には、露光時の架橋が不足して、現像の際、レジストが膨潤してしまい、添加量が過剰の場合には、密着露光性に難が生じることも判った。

【0178】さらに、不飽和化合物の官能基数は多い方が、添加量の適正範囲が広いことも判った。かかる観点から、官能基数は2以上、好ましくは3以上が望ましく、さらに6官能脂肪族アクリレートが最も優れていることも判った。



【0179】(実施例16)本発明の耐めっき反応性を有する感光性ソルダレジスト組成物を表10に従って調整し、前記1)乃至9)の特性を判定した。その結果を表\*

\*11に示す。

【0180】

【表10】

表 1 〇

素 材 名 称	組 成 ( 重 量 部 )
ジアリルフタレート樹脂 ダイソーダップ A	1 0 0
ジペンタエリスリトール ヘキサアクリレート	2 0
光重合開始剤	表 1 1 に 示 す
UV 吸収剤	表 1 1 に 示 す
エピコート 8 2 8	3 0
2-フェニルイミダゾール	1
メラミン	5
シリコーンオイル SH-203	5
アエロジル A-380	4
フタロシアニングリーン	表 1 1 に 示 す
エチルセルソルブアセテート	3 5
ブチルセルソルブアセテート	3 5

【0181】

【表11】

表 1 1

開始剤/吸収剤/顔料	組 成 (重量部)															
	4	4	4	4	4	2	2	1	1	0.5	4	3	-	-	-	-
ベンゾフェノン	2	2	2	2	2	2	2	1	1	0.5	4	3	-	-	-	-
4,4'-ビス(N,N'-ジエチルアミノ)ベンゾフェノン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノ-1-プロパン-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ベンゾインアルキルエーテル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-ジエチルチオキサゾン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
p-ジメチルアミノ安息香酸エチル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-tert-ブチル-メトキシベンゾイルメタン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
フタロシアニングリーン	-	0.2	2	10	-	0.5	0.5	0.5	2	1	0.5	1	2	2	-	0.1
特 性	塗布性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	密着露光性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	現像性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	耐裏写り性	不良	良	良	良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良
	耐アルカリ性	-	良	良	良	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	耐めっき反応性	-	良	良	良	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	耐めっき溶出性	-	良	良	良	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	耐熱性	-	良	良	良	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	絶縁性	-	良	良	良	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	良	良	良	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【0182】本例では、感光性ソルダレジストの特性に与える光重合開始剤とUV吸収剤と顔料の影響について求めた。

【0183】表11の結果から、顔料のフタロシアニングリーンを全く含まないレジストでは、レジスト中のUV光の透過性が大きすぎるため、耐裏写り性が不充分であることが判った。裏写り性を良好とするには、UV吸収作用を有するフタロシアニングリーンの如き顔料を、約0.2重量部以上、レジストに添加すれば良いことも判った。

【0184】また、光重合開始剤はベンゾフェノンや4,4'-ビス(N,N'-ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2-メチル-1-{4-(メチルチオ)フェニル}-2-モルフォリノ-1-プロパン-1、ベンゾインアルキルエーテル、チオキサゾン

ン誘導体とジメチルアミノ安息香酸エステルなどの、各種のラジカル発生型の光重合開始剤が適していることが判った。光重合開始剤の最適配合量は、およそ、2乃至12重量部であることも判った。UV吸収作用を有する光重合開始剤が不足すると、レジストのUV透過性が高まり、裏写り性に難が生じるとともに、UV露光時の架橋不足から、レジストの耐アルカリ性も劣化する。

【0185】さらに、顔料や光重合開始剤のUV吸収作用は、UV吸収剤の添加によっても、ある程度は補償できることも判った。すなわち、4-tert-ブチル-メトキシベンゾイルメタンの如きUV吸収剤をレジストに添加することにより、顔料を全く含まない場合でも、耐裏写り性を改善できることも判った。

【0186】(実施例17)本発明の耐めっき反応性を有

する感光性ソルダレジスト組成物を表12に従って調整 \*【0187】  
し、前記1)乃至9)の特性を判定した。その結果を表 【表12】  
13に示す。 \*

表 1 2

素 材 名 称	組 成 ( 重 量 部 )
ジアリルフタレート樹脂 ダイソーイソダップ	1 0 0
ペンタエリスリトール テトラアクリレート	2 0
2-メチル-1-(4-(メチルチオ) フェニル)-2-モルフォリノ -1-プロパン-1	4
4,4'-ビス(N,N'-ジメチル アミノ)ベンゾフェノン	2
エポキシ樹脂	表 1 3 に 示 す
硬化剤兼メラミン誘導体	表 1 3 に 示 す
シリコーンオイル SH-203	5
アエロジル A-380	4
フタロシアニングリーン	2
エチルセルソルブアセテート	3 5
ブチルセルソルブアセテート	3 5

【0188】

【表13】

表 1 3

エポキシ樹脂/硬化剤	組 成 (重量部)															
	1	5	10	20	30	40	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
エポコート828	-	-	-	-	-	-	-	10	20	-	-	-	-	-	-	-
エポコート1001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
エポコート152	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	5	10	20	30	40	50
エポコート154	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10 20
2,4-ジアミノ-6(2'-ウン デシルイミダゾール-(1')) エチル-s-トリアジン	10	10	10	10	10	10	10	10	10	5	5	5	5	5	5	5
特 性	塗布性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	密着露光性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	現像性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	耐裏写り性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	耐アルカリ性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	耐めっき反応性	不良	良	良	良	良	良	良	良	不良	良	良	良	良	良	良
	耐めっき溶出性	-	良	良	良	良	良	良	良	-	良	良	良	良	良	良
	耐熱性	-	良	良	良	良	良	良	良	-	良	良	良	良	良	良
	絶縁性	-	良	良	良	良	良	良	良	-	良	良	良	良	良	良
		-	良	良	良	良	良	良	良	-	良	良	良	良	良	良

【0189】本例では、エポキシ樹脂の種類と量がレジストの特性に及ぼす影響を求めた。ビスフェノールA型エポキシ樹脂であるエポコート828とエポコート1001および、フェノールノボラック型エポキシ樹脂であるエポコート152とエポコート154の4種を用いてレジストを調製し、その特性を調べた。

【0190】結果は表13に示すようで、いずれのエポキシ樹脂を用いても、良好な特性が得られることが判った。配合量については、5乃至40重量部が最適であ

り、不足すると耐めっき反応性が充分でなく、過剰では密着露光性に難が生じることも判った。

40 【0191】(実施例18)本発明の耐めっき反応性を有する感光性ソルダレジスト組成物を表14に従って調整し、前記1)乃至9)の特性を判定した。その結果を表15に示す。

【0192】

【表14】

表 1 4

素 材 名 称	組 成 ( 重 量 部 )
ジアリルフタレート樹脂 ダイソーダップ A	1 0 0
ペンタエリスリトール テトラアクリレート	2 0
ベンゾフェノン	4
4,4'-ビス(N,N'-ジメチル アミノ)ベンゾフェノン	2
エピコート 8 2 8	3 0
2-フェニルイミダゾール	1
メラミン	5
アエロジル A-380	4
フタロシアニングリーン	2
消 泡 剤	表 1 5 に 示 す
有 機 溶 剤	表 1 5 に 示 す

【0193】

【表15】

表 15

消泡剤／有機溶剤	組 成 (重量部)															
	0.1	0.5	2	5	10	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
シリコーンオイル SH-203	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
エチルセルソルブ アセテート	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
ブチルセルソルブ アセテート	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
エチルカルビトール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ブチルカルビトール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
特 性	塗布性	不良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	密着露光性	-	良	良	良	良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良
	現像性	-	良	良	良	良	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	耐裏写り性	-	良	良	良	良	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	耐アルカリ性	-	良	良	良	良	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	耐めっき反応性	-	良	良	良	良	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	耐めっき溶出性	-	良	良	良	良	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	耐熱性	-	良	良	良	良	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
絶縁性	-	良	良	良	良	良	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【0194】本例では、消泡剤と有機溶剤の配合量と特性の関係を調べた。

【0195】表15に示すように、シリコーンオイルSH-203の如き消泡剤は、0.5乃至10重量部が好ましく、不足すると印刷時の泡抜けが悪く、塗布性が不良となり、過剰では密着露光性に難が生じることも判った。

【0196】また、セルソルブアセテートやカルビトールのような有機溶剤の配合量は、50乃至100重量部が適切であることも判った。有機溶剤の配合量も、不足すると塗布性が不良となり、過剰ではレジストインクの粘度が低くなりすぎて、印刷し難くなることも判った。

【0197】

【表16】

表 1 6

素 材 名 称	組 成 ( 重 量 部 )
ジアリルフタレート樹脂 ダイソーダップ A	1 0 0
ペンタエリスリトール テトラアクリレート	2 0
ベンゾフェノン	4
4,4'-ビス(N,N'-ジメチル アミノ)ベンゾフェノン	2
エピコート 8 2 8	3 0
エポキシ樹脂硬化剤	表 1 7 に示す
ジシアンジアミド	表 1 7 に示す
シリコンオイル SH-203	5
アエロジル A-380	4
フタロシアニングリーン	2
エチルセルソルブアセテート	3 5
ブチルセルソルブアセテート	3 5

【0198】

\* \* 【表17】

表 1 7

ジシアンジアミド／硬化剤		組 成 (重量部)												
ジシアンジアミド		0.5	1	2	5	10	1	2	1	2	1	2	1	2
2-フェニルイミダゾール		1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾール-(1'))エチル-s-トリアジン		-	-	-	-	-	0.2	0.2	0.5	0.5	1	1	2	2
特 性	塗布性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	密着露光性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	現像性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	耐裏写り性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	耐アルカリ性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	耐めっき反応性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	耐めっき溶出性	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良
	耐熱性	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	絶縁性	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【0199】

【発明の効果】(1) 上述したように、本発明のプリント基板は構造的に、スルーホール内の銅めっき7の下地に密着性の良いニッケルめっきの如き耐銅エッチング液

性を有する金属めっき4が被覆されているため、銅めっき7のピール強度が強大し、また、穴内ふくれも出にくく、スルーホール内の信頼性が格段に向上する。

【0200】(2) 製造プロセスにおいては、図7で説

明したようにスルーホール2内をニッケルめっきの如き耐銅エッチング液性を有する金属めっき4で保護した状態で、レジストマスク5による回路パターンの形成ができるため、たとえスルーホール2内に露光不足によるレジストマスクの欠損部8aが生じたとしても、下地のニッケルめっきの如き耐銅エッチング液性を有する金属めっき4が回路パターン形成のエッチング液に対して耐エッチング性を有しているため、スルーホールの信頼性を損うことなく、高解像度細線パターンの形成が可能となる。

【0201】(3) エッチングレジストを従来のドライフィルムから電着レジストに変更することにより、形成可能な導体パターン巾が100μmから50μmになり、2.54mm格子間のパターン配線本数が3~5本から5~9本に高密度化される(図18)。

【0202】(4) スルーホール内周面をニッケルで保護した状態でエッチングするので、高信頼性スルーホールの形成が可能である。また従来のドライフィルムでは、図19(a)の様にテンティング状態でスルーホールを保護するため、ドライフィルム19を固定するためのランド部9aが必ず必要であったが、本プロセスでは図19(b)の様にこれが不要となるため、図20に示すランドレススルーホール18の形成が可能となり、パターン配線密度が向上できる。

【0203】(5) 基板表層パターンおよび内層パターンの導体表面にニッケルを被覆することにより、銅の電食による絶縁性低下を抑えることができるため、導体間隙を従来の130μmから50μmまで下げられ、パターン配線密度が向上できる。

【0204】また基板表層パターンにおいては、塗布したソルダーレジストとの密着性が向上するため、パターンの極細線化に対応できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例のプリント配線板の外観を示す一部断面斜視図である。

【図2】本発明の一実施例となるプリント配線板の製造工程を示す概略図である。

【図3】本発明の一実施例となるプリント配線板の製造工程を示す概略図である。

【図4】本発明の一実施例となるプリント配線板の製造工程を示す概略図である。

【図5】従来のプリント配線板の外観を示す一部断面斜視図である。

【図6】従来の電着レジストを用いた回路形成工程を示す概略図である。

【図7】本発明の回路形成時のスルーホール内の作用を説明する工程概略図である。

【図8】はんだめっき法による回路形成工程の説明図である。

【図9】(a)、(b)はそれぞれフィルム型レジスト

及び電着型レジストによるパターン形成状態を示す外観図である。

【図10】電着型レジストを用いた場合のスルーホールの穴内露光を示す概略断面図である。

【図11】本発明の一実施例のプリント配線板の外観を示す一部断面斜視図である。

【図12】本発明の一実施例のプリント配線板の外観を示す一部断面斜視図である。

【図13】本発明の一実施例のプリント配線板の外観を示す一部断面斜視図である。

【図14】(a)熱処理前、(b)熱処理後のソルダーレジスト剥がれのメカニズムを示したパターン断面図である。

【図15】銅の電食メカニズムを示したパターン断面図である。

【図16】銅およびニッケルの電位-pH状態図である。

【図17】ソルダーレジストとニッケル層との界面拡大図である。

【図18】(a)3/5ch基板、(b)5/9ch基板それぞれのパターン配線密度を比較したプリント配線板の外観を示す一部断面斜視図である。

【図19】(a)ドライフィルム、(b)電着レジストそれぞれのエッチング時のスルーホール保護状態を比較したプリント配線板の外観を示す一部断面斜視図である。

【図20】(a)ランド有りスルーホール、(b)ランドレススルーホールそれぞれを有するプリント配線板の外観を示す一部断面斜視図である。

【図21】本発明に係るパトリアディティブ法プリント回路板の製造順序を示す断面図である。

【図22】本発明の耐めっき反応性を有する感光性ソルダーレジスト組成物を用いてパトリアディティブ法プリント回路板を製造した時に得られる正常な銅めっき膜のX線回折図である。

【図23】適切でないレジスト組成物を用いてパトリアディティブ法プリント回路板を製造した時に得られる異常な銅めっき膜のX線回折図である。

【図24】本発明のメラミン誘導体の添加量の上限を銅めっき膜質から求めた図である。

【図25】本発明のメラミン誘導体の質の違いを、レジスト負荷と銅めっき膜質の関係から求めた図である。

【符号の説明】

1…銅張り積層板、

1a…内層回路入多層銅張り積層板、

2…スルーホール、

2a…内層スルーホール、

3…触媒、

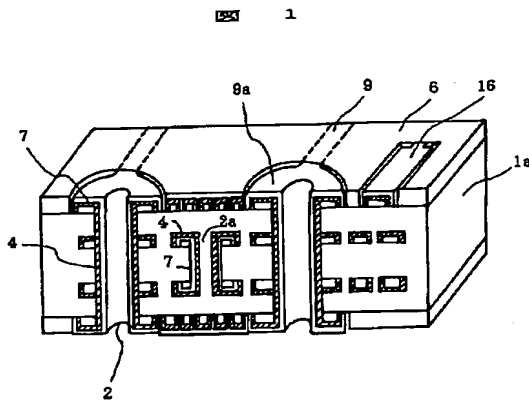
4…ニッケルめっき、

5…電着レジスト、

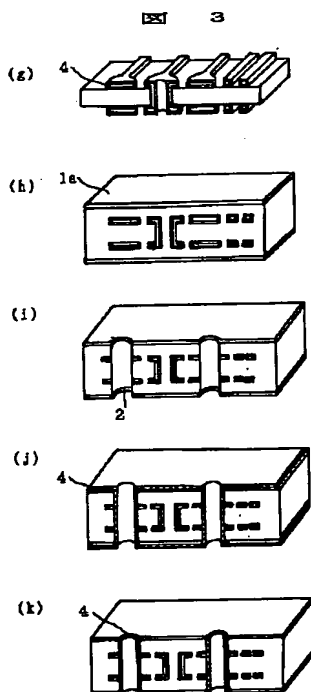


- 6…ソルダーレジスト、  
 7…銅めっき、  
 7a…銅めっき欠損部、  
 8…エッチングレジスト、  
 8a…レジスト欠損部、  
 9…表面回路パターン、  
 9a…ランド部、  
 10…露光、  
 11…フィルム型感光性レジスト、  
 12…ポジマスク(回路パターンマスク)、

【図1】

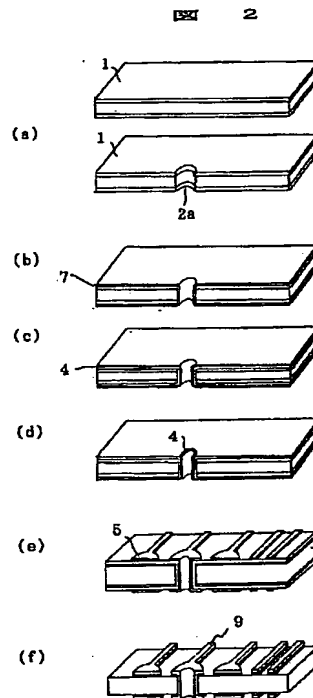


【図3】



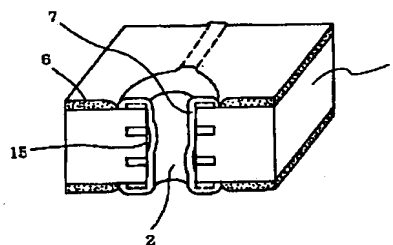
- \* 13…はんだめっき、  
 14…めっきレジスト、  
 15…穴内ふくれ、  
 16…面付け部品接続端子、  
 17…水素結合部、  
 18…ランドレススルーホール、  
 19…ドライフィルム、  
 20…ソルダーレジスト剥がれ部、  
 23…レジスト解像不足、  
 \*10 24…レジスト密着不良。

【図2】



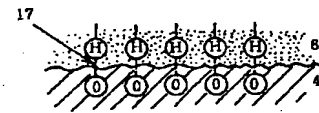
【図5】

図 5

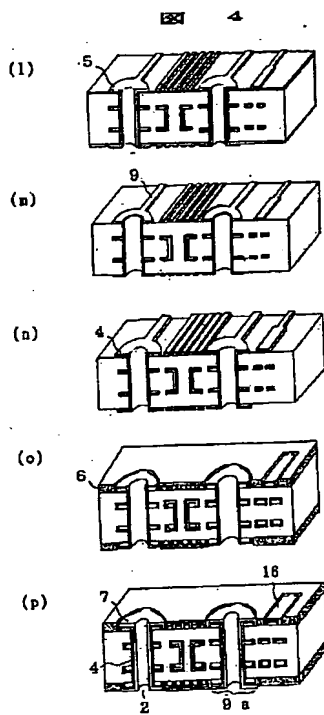


【図17】

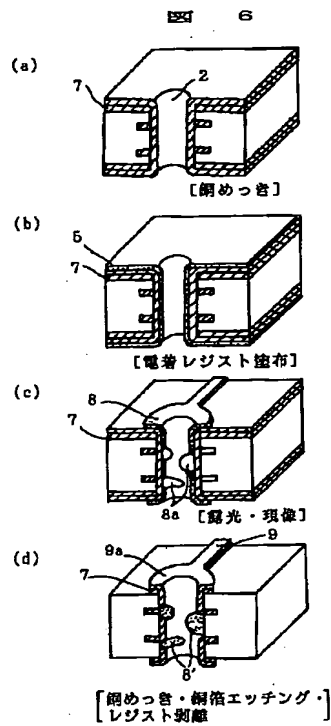
図 17



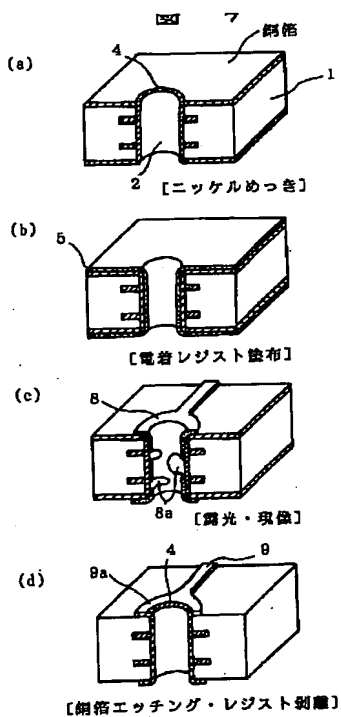
【図4】



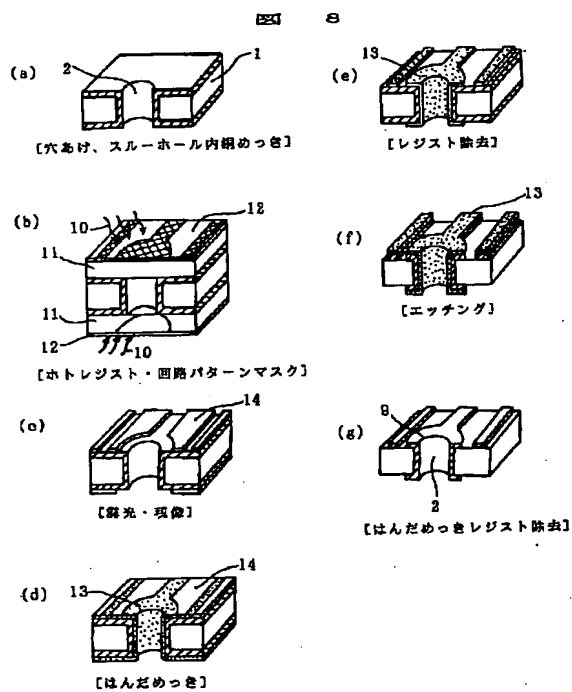
【図6】



【図7】

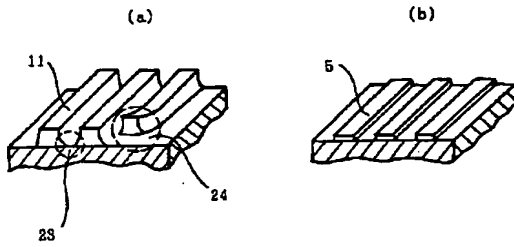


【図8】



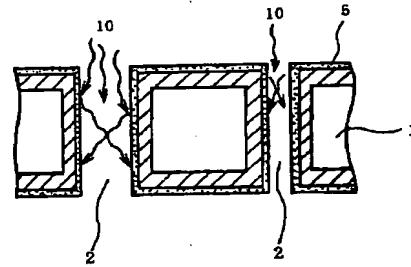
【図9】

図 9



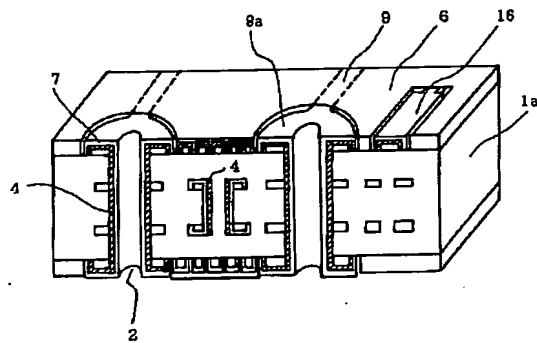
【図10】

図 10



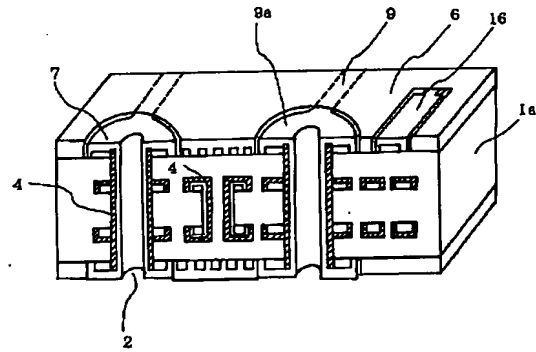
【図11】

図 11



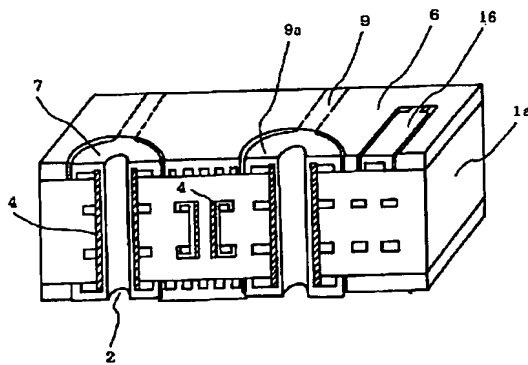
【図12】

図 12



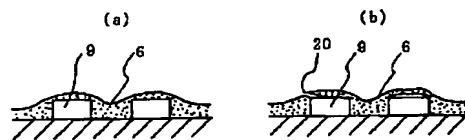
【図13】

図 13



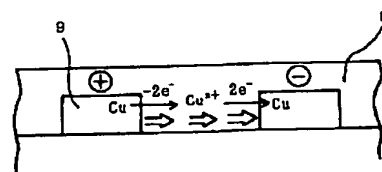
【図14】

図 14



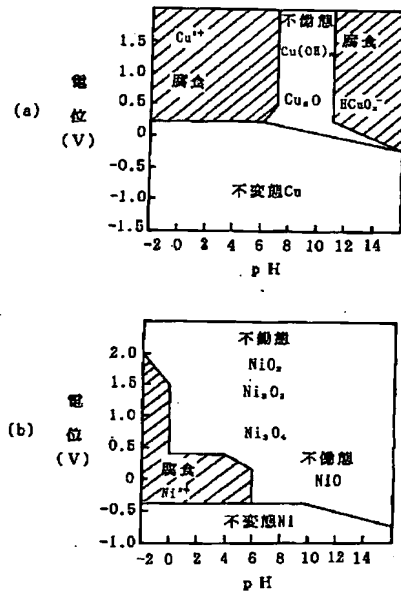
【図15】

図 15



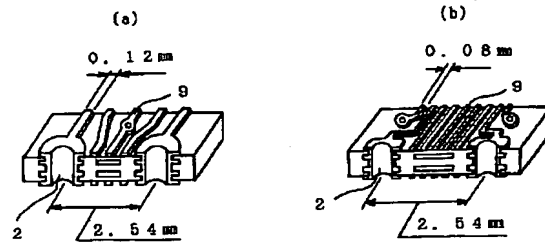
【図16】

図 16



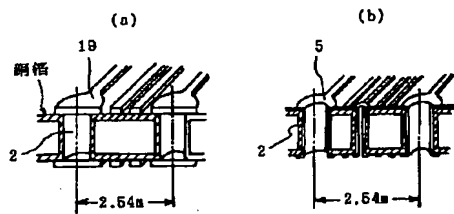
【図18】

図 18



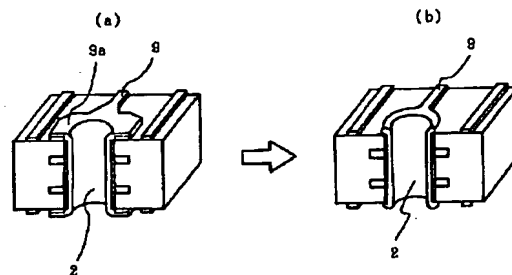
【図19】

図 19

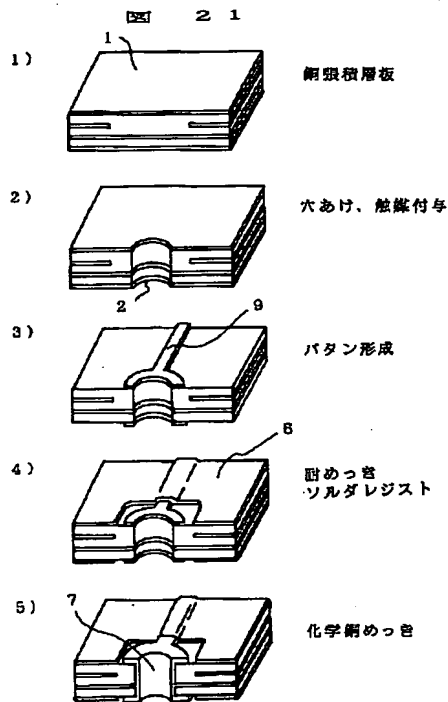


【図20】

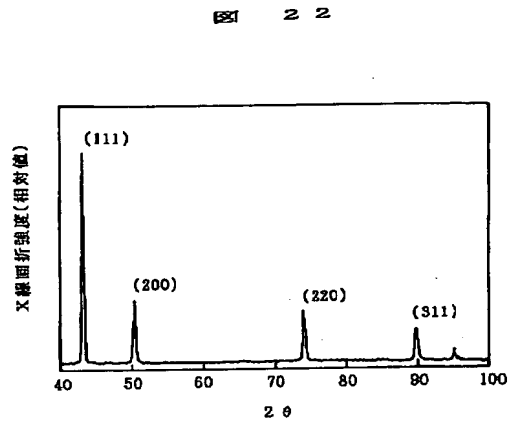
図 20



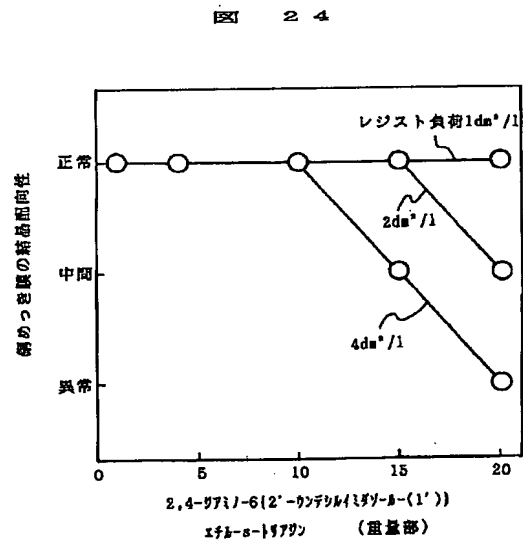
【図21】



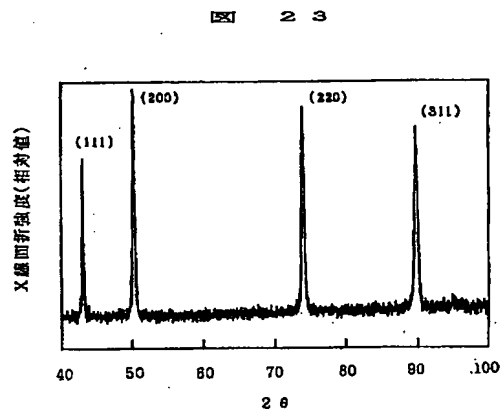
【図22】



【図24】

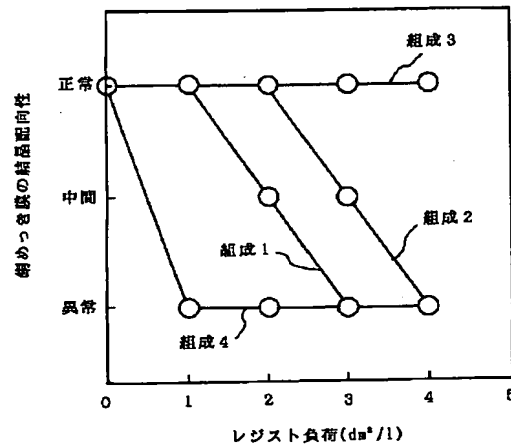


【図23】



【図25】

図 25



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K	3/28	C 7511-4E		
	3/42	A 7511-4E		
	3/46	N 6921-4E		
(72)発明者	古川 正弘	(72)発明者	松崎 直弥	
	神奈川県横浜市戸塚区戸塚町216番地株式		神奈川県横浜市戸塚区戸塚町216番地株式	
	会社日立製作所情報通信事業部内		会社日立製作所情報通信事業部内	
(72)発明者	角屋 明由	(72)発明者	菊池 廣	
	神奈川県横浜市戸塚区戸塚町216番地株式		神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式	
	会社日立製作所情報通信事業部内		会社日立製作所生産技術研究所内	
(72)発明者	佐藤 良三	(72)発明者	渡辺 真貴雄	
	神奈川県横浜市戸塚区戸塚町216番地株式		神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式	
	会社日立製作所情報通信事業部内		会社日立製作所生産技術研究所内	
(72)発明者	井原 松利	(72)発明者	今林 慎一郎	
	神奈川県横浜市戸塚区戸塚町216番地株式		神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式	
	会社日立製作所情報通信事業部内		会社日立製作所生産技術研究所内	